

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009310

International filing date: 17 May 2005 (17.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-231742  
Filing date: 06 August 2004 (06.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 3 1 7 4 2

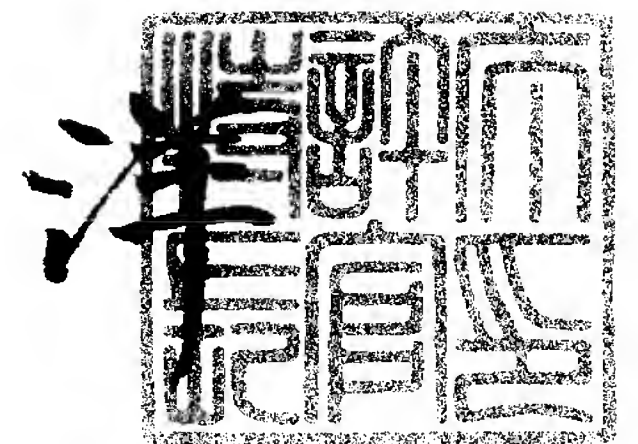
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 2 3 1 7 4 2  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社半導体エネルギー研究所

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



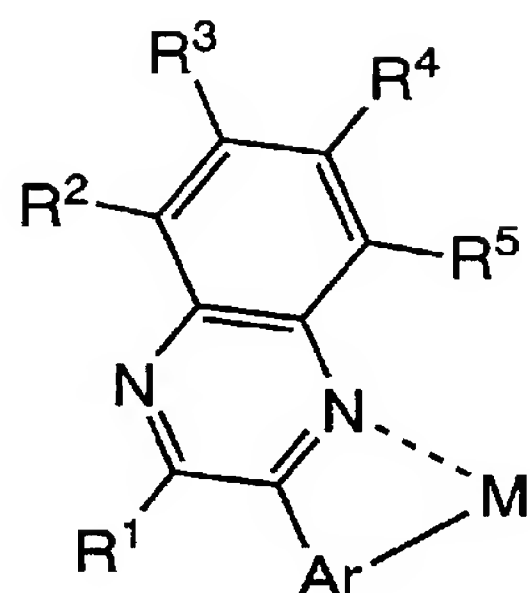
【書類名】	特許願
【整理番号】	P008083
【提出日】	平成16年 8月 6日
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	大澤 信晴
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	安部 寛子
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	井上 英子
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	下垣 智子
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	瀬尾 哲史
【特許出願人】	
【識別番号】	000153878
【氏名又は名称】	株式会社半導体エネルギー研究所
【代表者】	山崎 舜平
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	002543
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一対の電極間に、下記一般式（１）で表される部分構造を有する有機金属錯体と該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1】



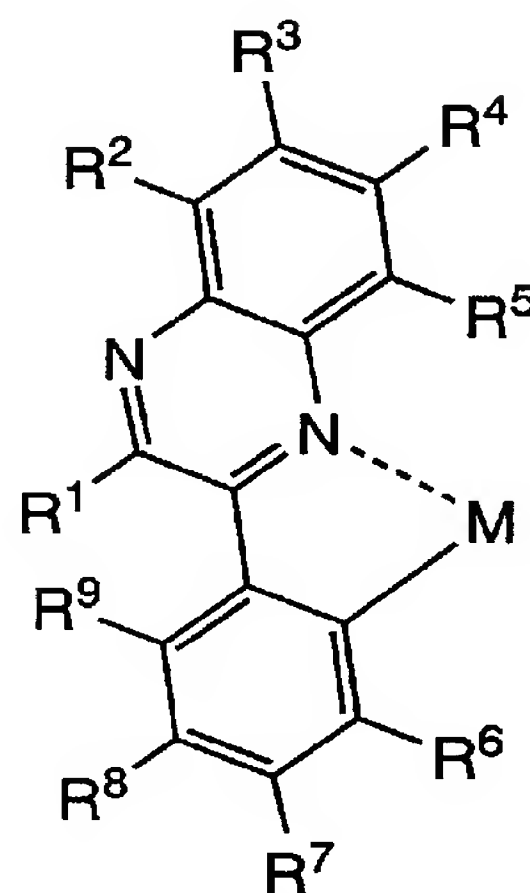
(1)

（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。またArは電子吸引性の置換基を有するアリール基または電子吸引性の置換基を有する複素環基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。）

【請求項 2】

一対の電極間に、下記一般式（２）で表される部分構造を有する有機金属錯体と該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 2】



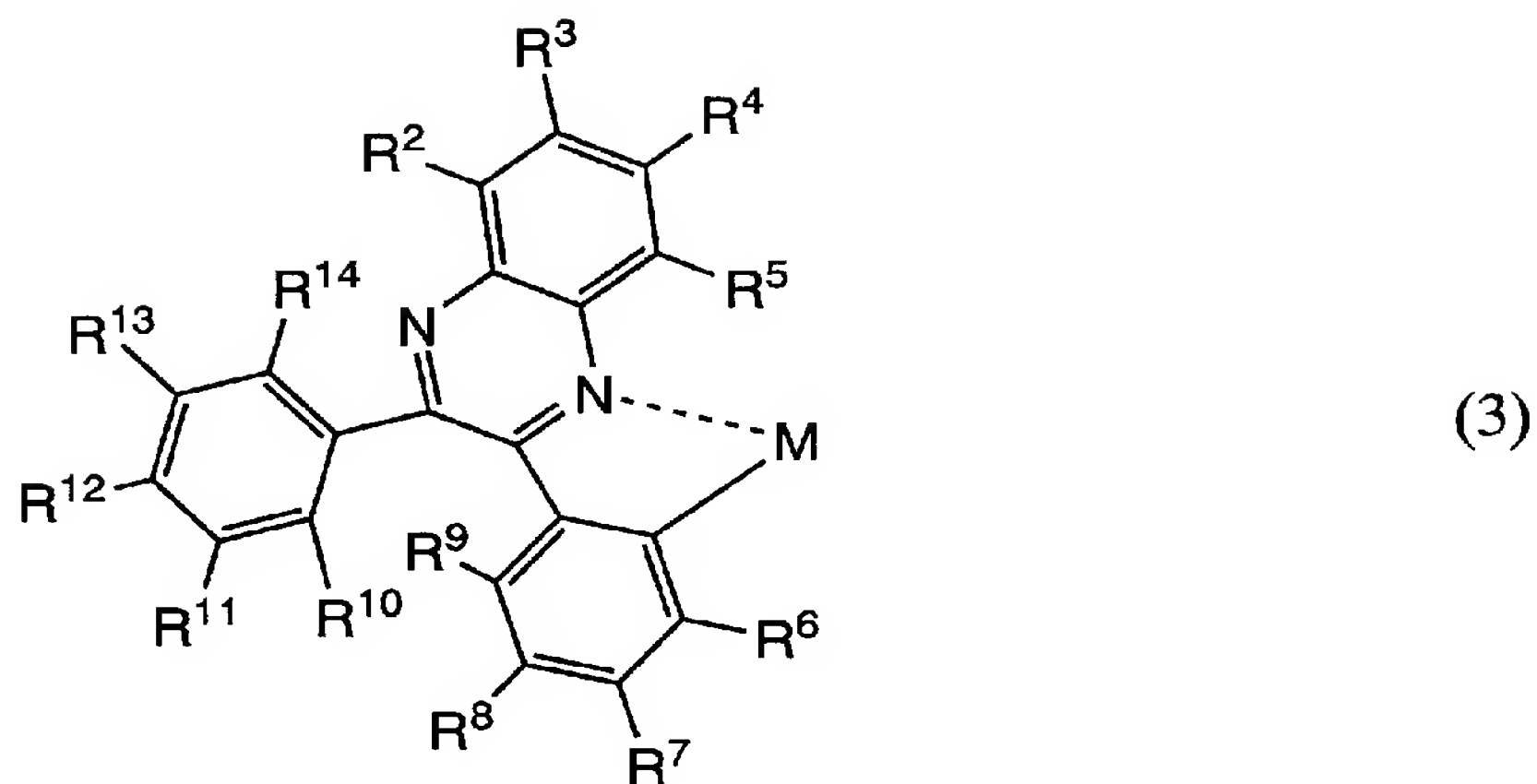
(2)

（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。ただし、R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>の少なくとも一つは、電子吸引性の置換基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。）

【請求項 3】

一対の電極間に、下記一般式（３）で表される部分構造を有する有機金属錯体と該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 3】

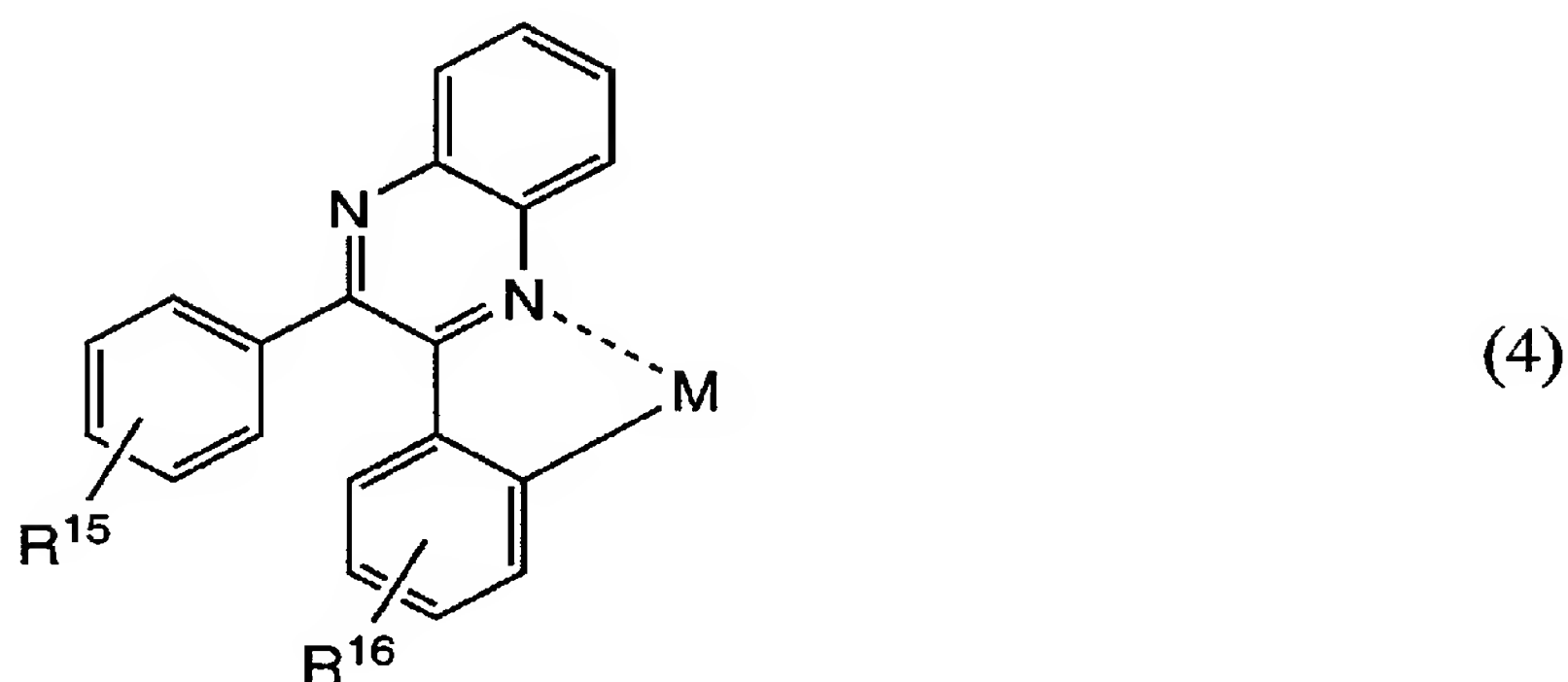


(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【請求項 4】

一対の電極間に、下記一般式(4)で表される部分構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 4】

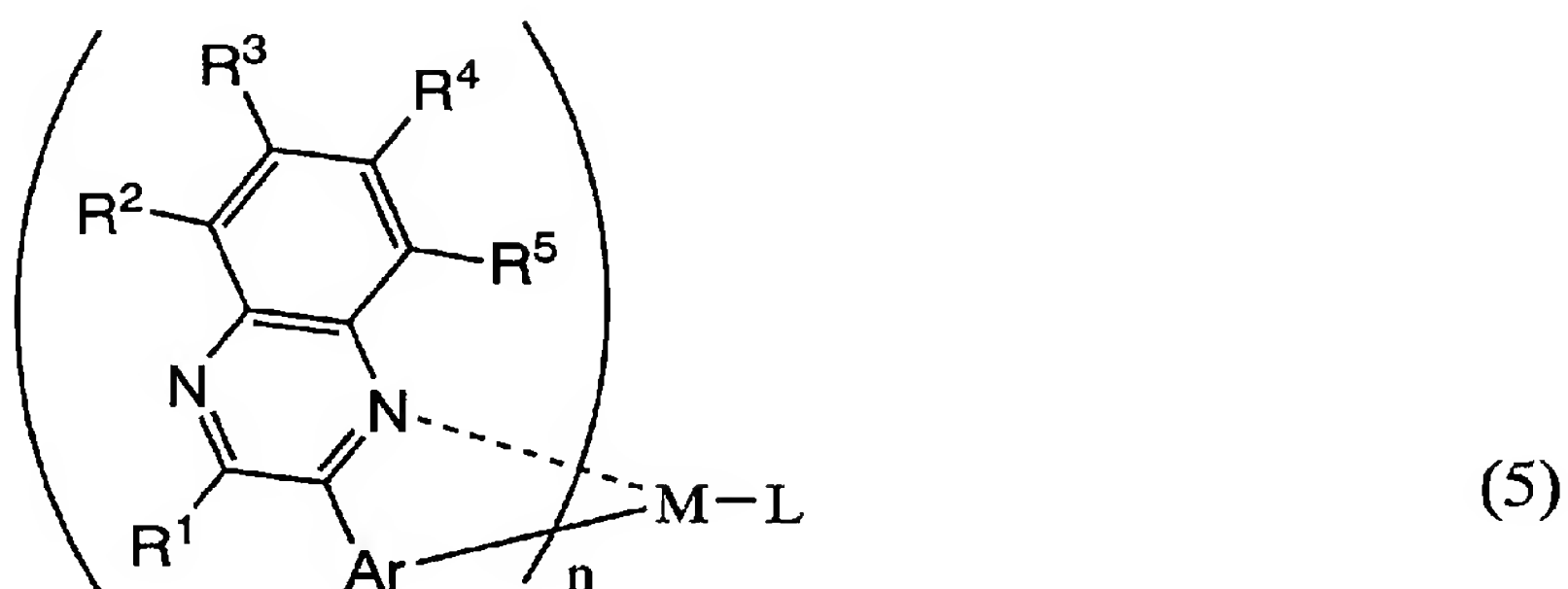


(式中、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【請求項 5】

一対の電極間に、下記一般式(5)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 5】

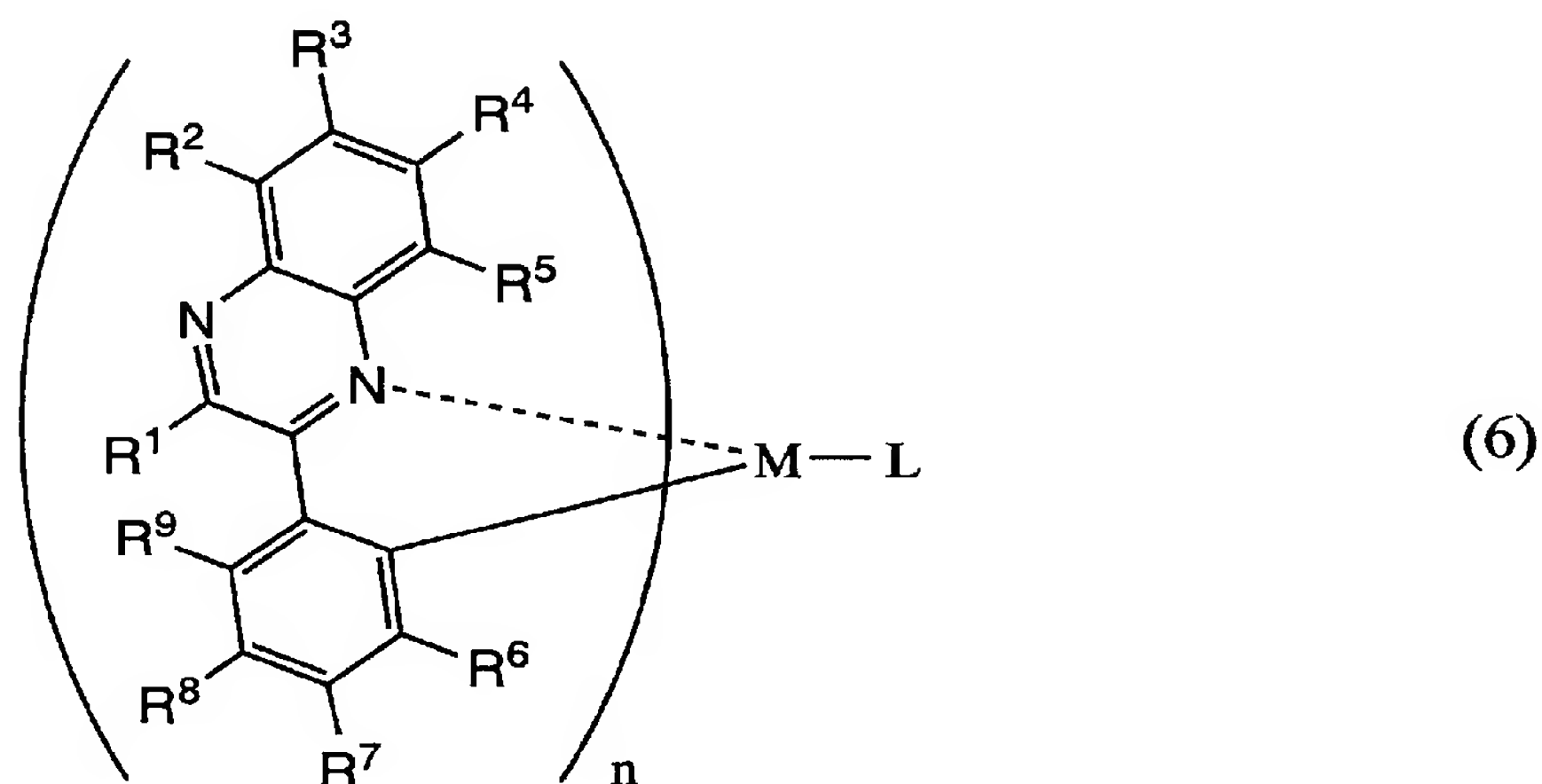


(式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。またArは電子吸引性の置換基を有するアリール基または電子吸引性の置換基を有する複素環基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。Lはモノアニオン性の配位子を表す。)

【請求項6】

一対の電極間に、下記一般式(6)で表される有機金属錯体と該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化6】

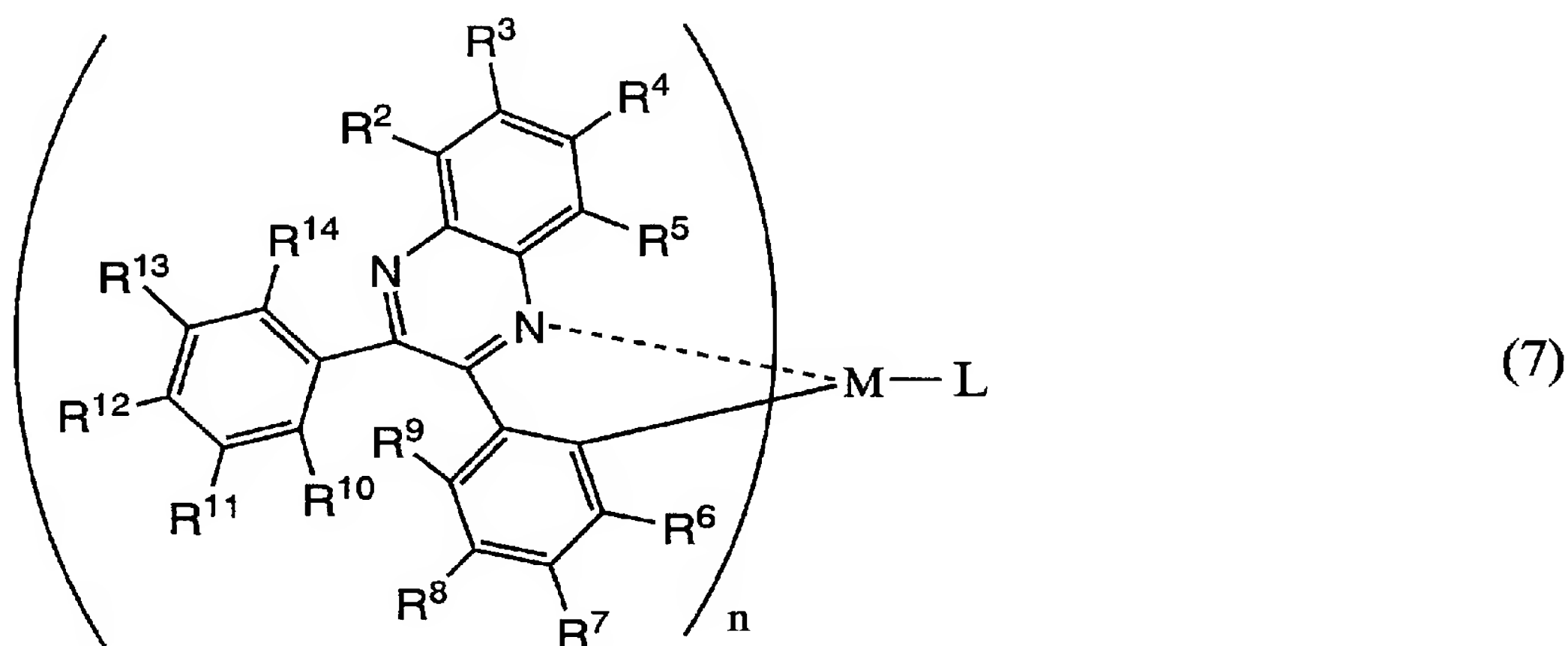


(式中、 $R^1 \sim R^9$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。ただし、 $R^6 \sim R^9$ の少なくとも一つは、電子吸引性の置換基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。Lはアニオン性の配位子を表す。)

【請求項7】

一対の電極間に、下記一般式(7)で表される有機金属錯体と該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化7】



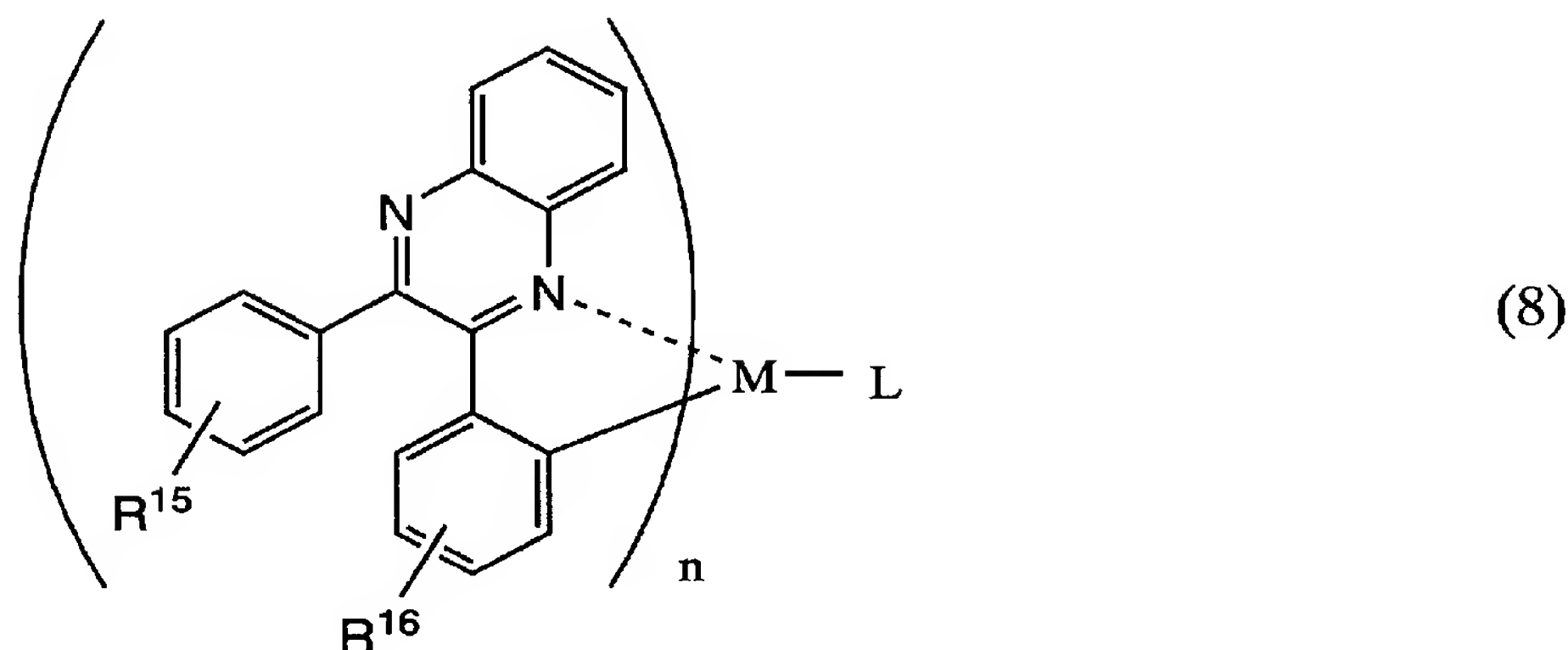
(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。Lはアニオン性の配位子を表す。)

【請求項8】

一対の電極間に、下記一般式(8)で表される有機金属錯体と該有機金属錯体よりもエ

エネルギーギャップが大きい化合物を含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 8】



（式中、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。Lはアニオン性の配位子を表す。）

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の発光素子において、前記有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物が、4,4'-ビス【N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ】ビフェニルまたはトリス(8-キノリノラト)アルミニウムであることを特徴とする発光素子。

【請求項 10】

請求項5～8のいずれか1項に記載の発光素子において、前記アニオン性の配位子が、 $\beta$ -ジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、カルボキシ基を有するモノアニオン性の二座配位子またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座配位子であることを特徴とする発光素子。

【請求項 11】

請求項1～8のいずれか1項に記載の発光素子において、前記有機金属錯体と共に、前記有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きく $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第1の化合物、または前記有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きく $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のホール移動度を有する第2の化合物のいずれかを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 12】

請求項1～8のいずれか1項に記載の発光素子において、前記有機金属錯体と共に、前記有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きく $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第1の化合物と、前記有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きく $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のホール移動度を有する第2の化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 13】

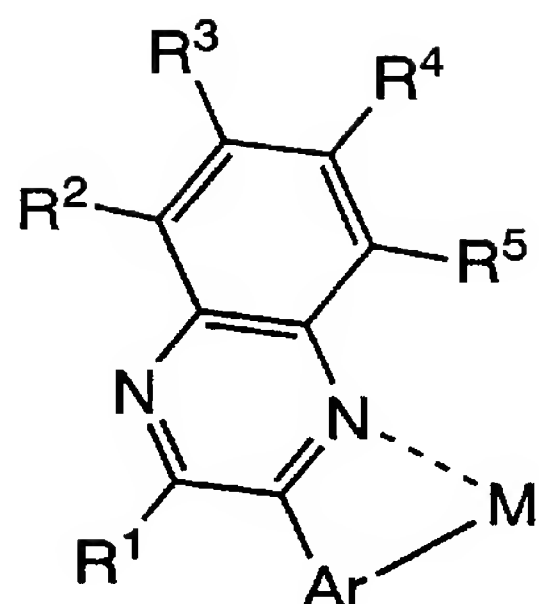
請求項11または12に記載の発光素子において、前記第1の化合物は金属錯体であり、前記第2の化合物は芳香族アミン化合物であることを特徴とする発光素子。

【請求項 14】

一対の電極間に、下記一般式(9)で表される部分構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。



【化 9】



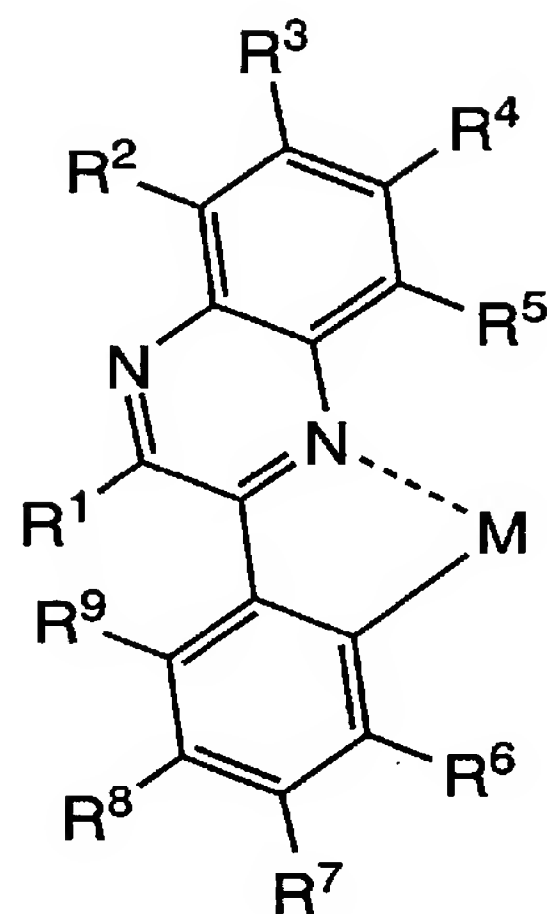
(9)

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。またArは、電子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【請求項15】

一対の電極間に、下記一般式(10)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化10】



(10)

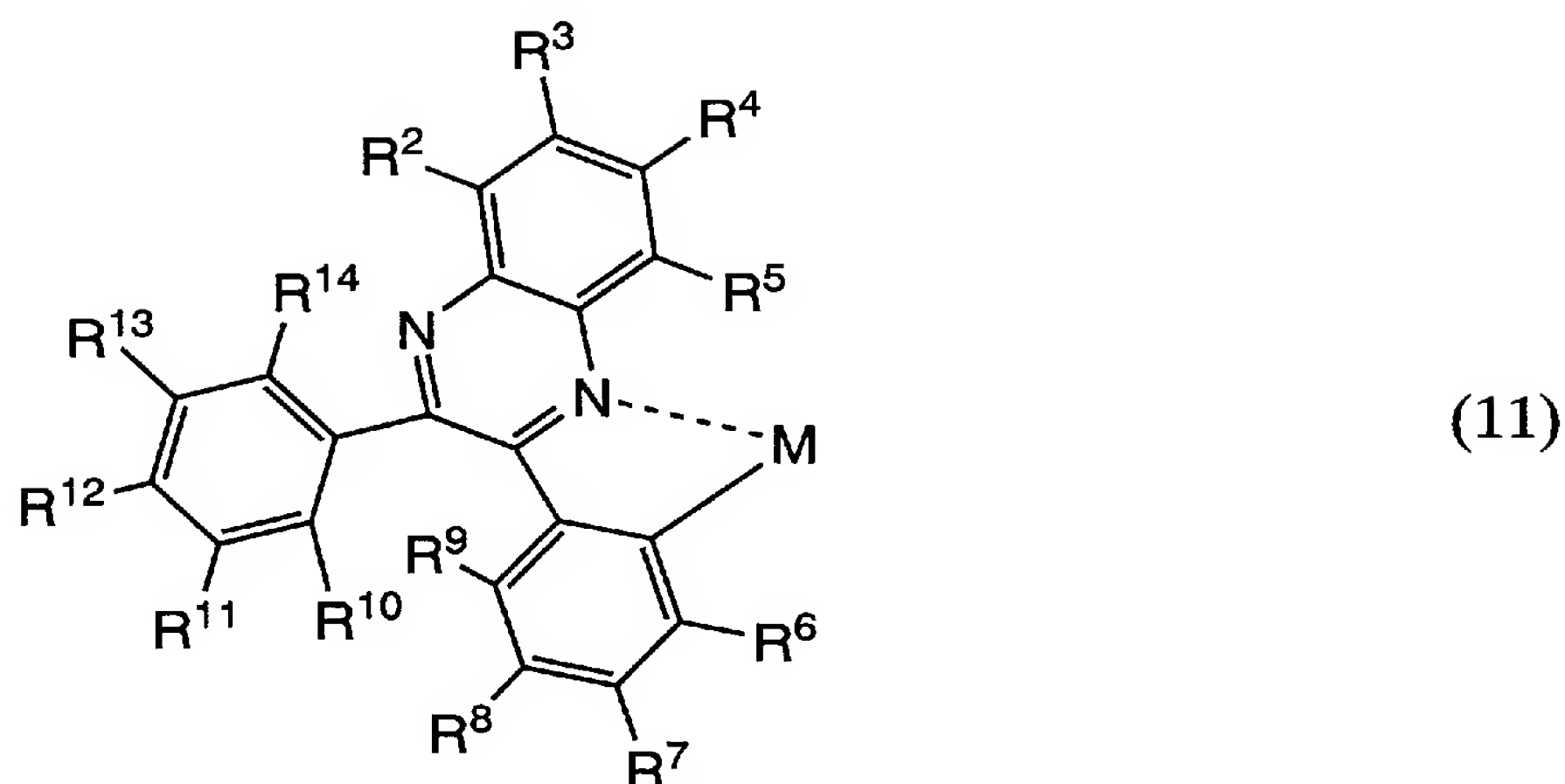
(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【請求項16】

一対の電極間に、下記一般式(11)で表される構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。



【化 1 1】

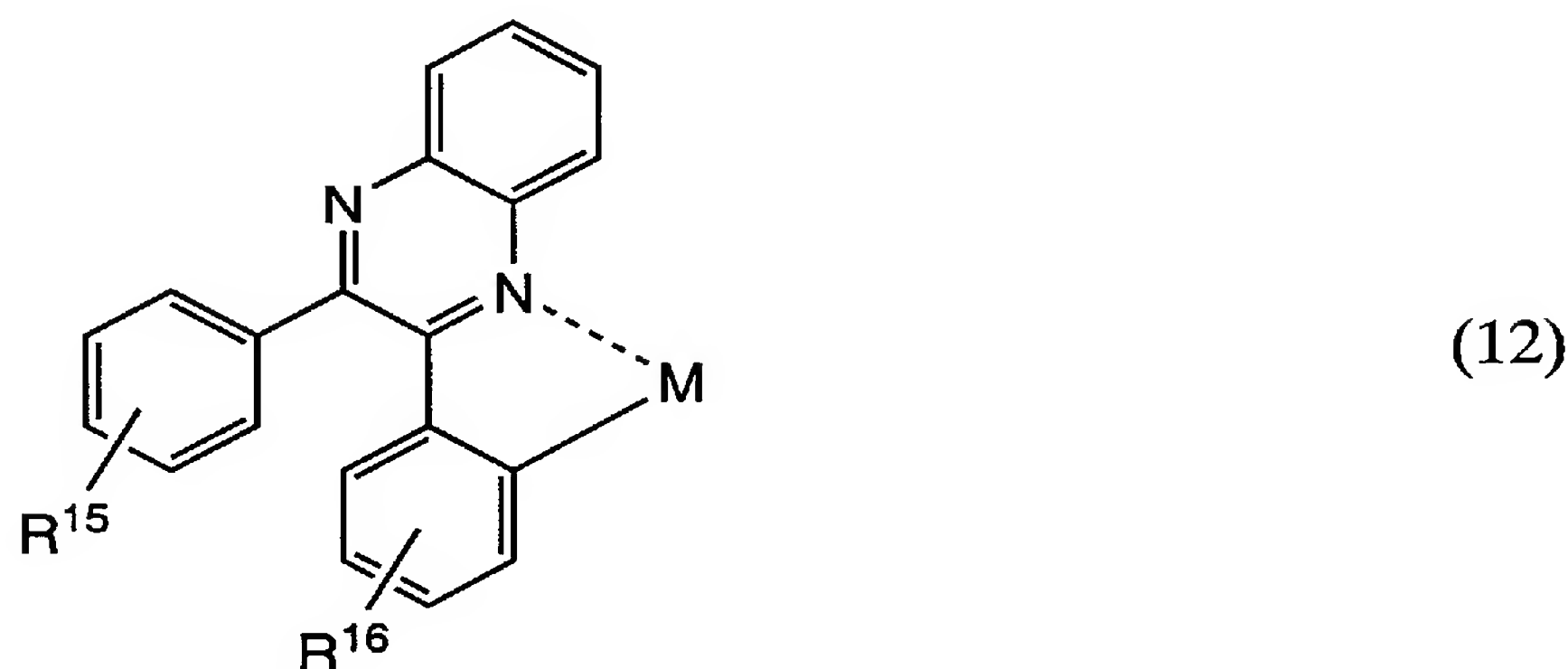


(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【請求項 1 7】

一対の電極間に、下記一般式(12)で表される構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1 2】

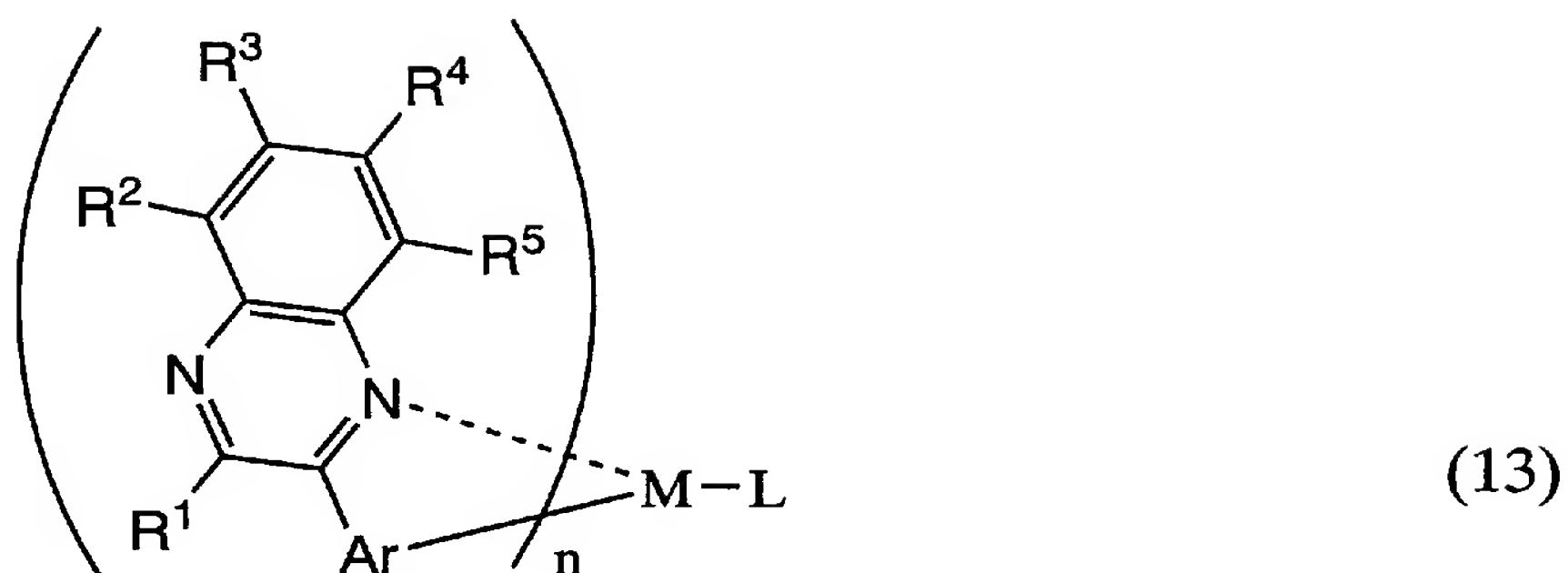


(式中、 $R^{15} \sim R^{16}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【請求項 1 8】

一対の電極間に、下記一般式(13)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1 3】

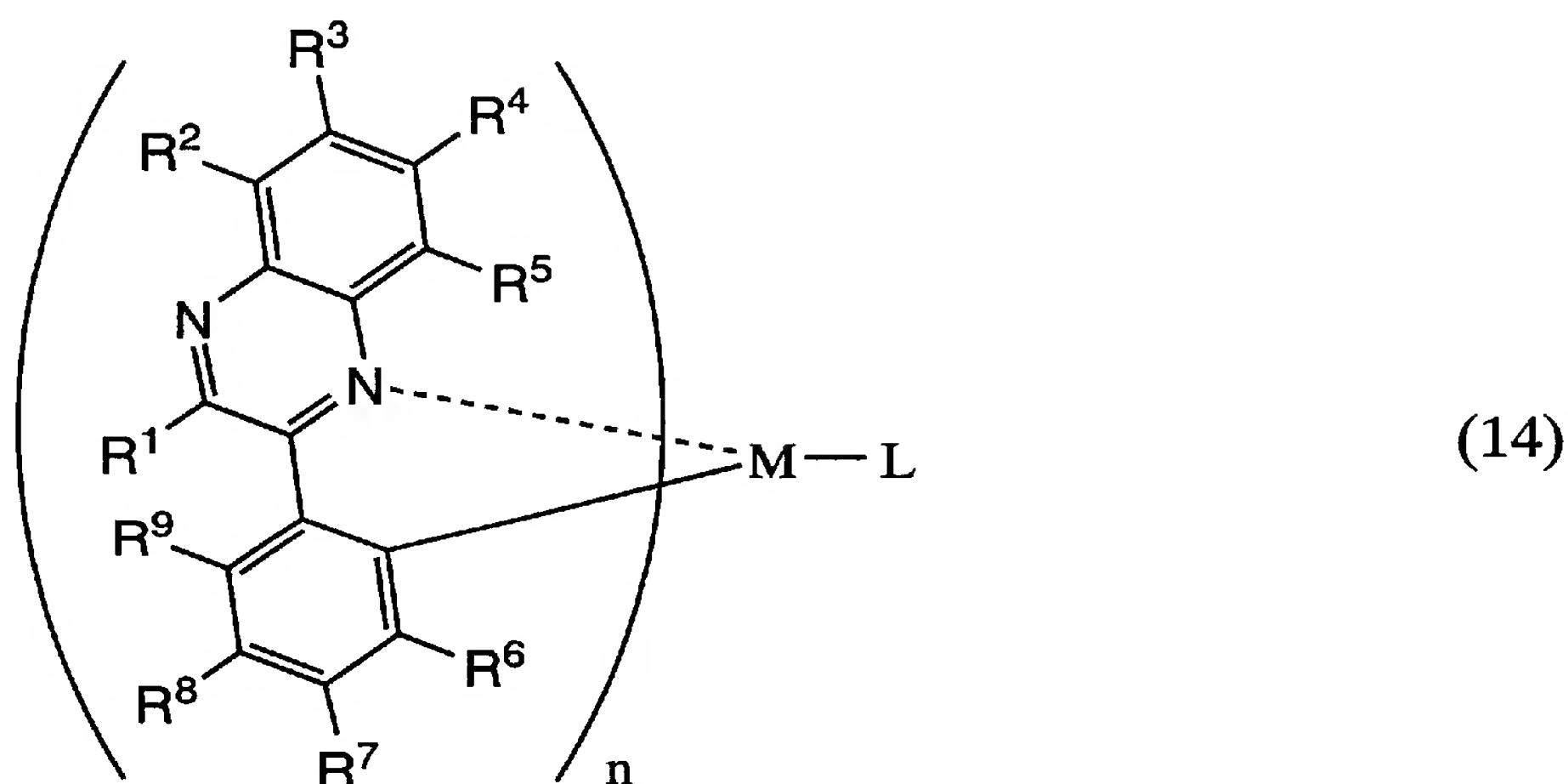


(式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また $Ar$ は、電子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環基を表す。また、 $M$ は第9族元素または第10族元素を表し、前記 $M$ が第9族元素の場合は $n = 2$ 、第10族元素の場合は $n = 1$ となる。 $L$ はモノアニオン性の配位子を表す。)

【請求項 1 9】

一対の電極間に、下記一般式(14)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1 4】

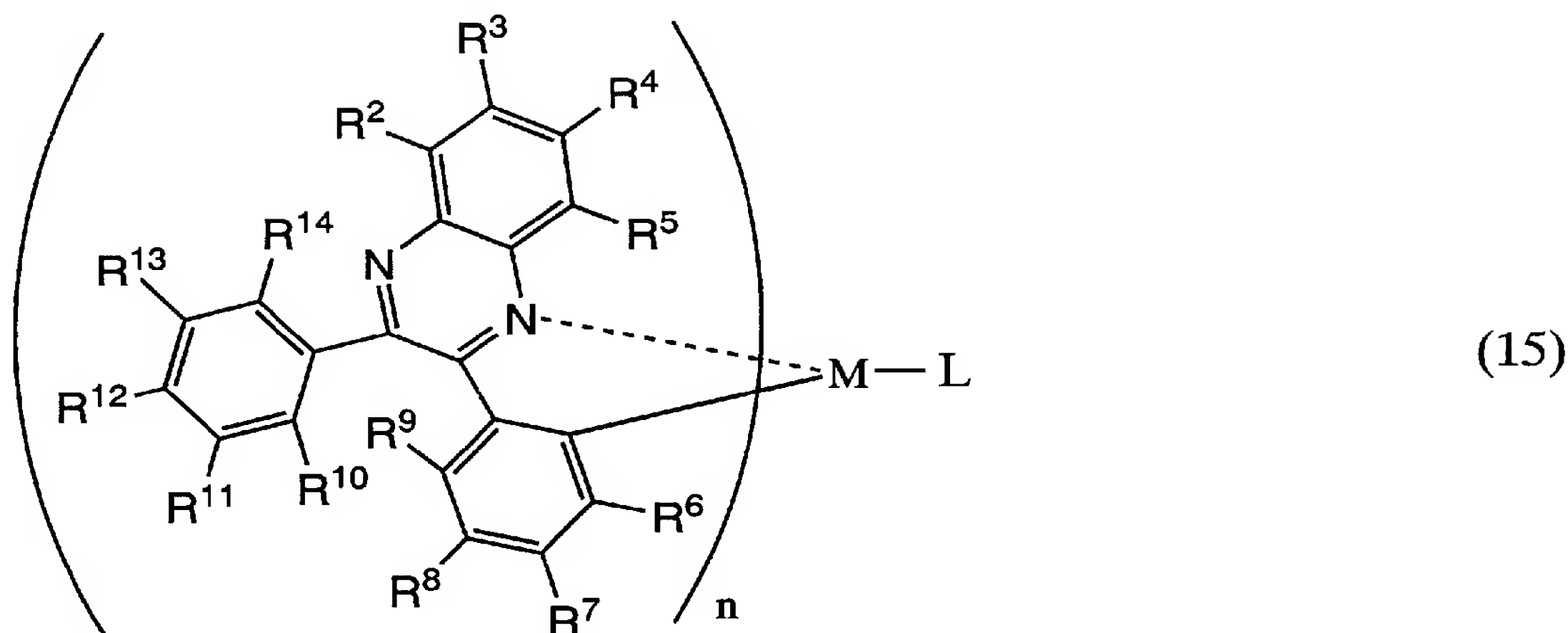


(式中、 $R^1 \sim R^9$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、 $M$ は第9族元素または第10族元素を表し、前記 $M$ が第9族元素の場合は $n = 2$ 、第10族元素の場合は $n = 1$ となる。 $L$ はモノアニオン性の配位子を表す。)

【請求項 2 0】

一対の電極間に、下記一般式(15)で表される構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1 5】

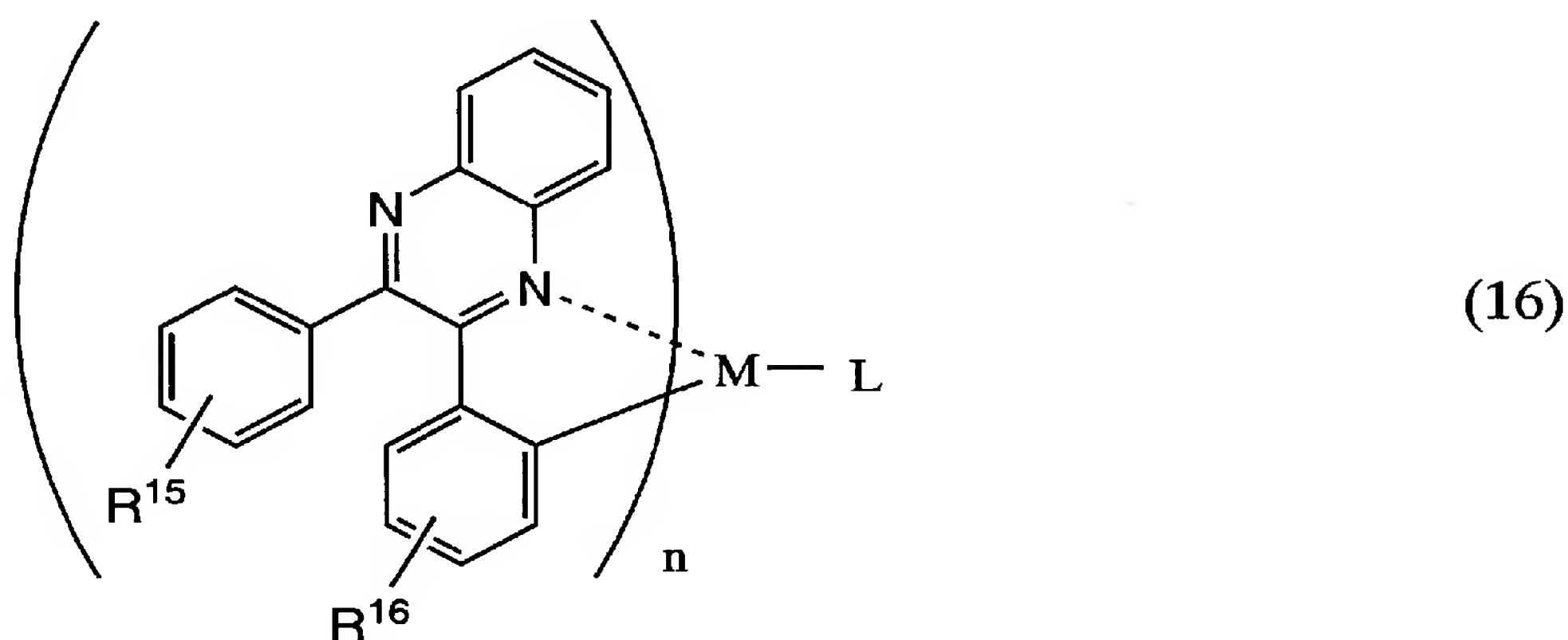


（式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n = 2$ 、第10族元素の場合は $n = 1$ となる。Lはモノアニオン性の配位子を表す。）

【請求項 2 1】

一対の電極間に、下記一般式（16）で表される構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりも該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1 6】



（式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n = 2$ 、第10族元素の場合は $n = 1$ となる。Lはモノアニオン性の配位子を表す。）

【請求項 2 2】

請求項 1 8 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載の発光素子において、前記アニオン性の配位子が、 $\beta$ -ジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、カルボキシ基を有するモノアニオン性の二座配位子またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座配位子であることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 3】

請求項 1 4 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載の発光素子において、前記有機金属錯体と共に、前記有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく電子親和力が小さく且つ  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の電子移動度を有する第 1 の化合物と、または前記有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく電子親和力が小さく且つ  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上のホ

ール移動度を有する第 2 の化合物のいずれかを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 2 4】

請求項 1 4 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載の発光素子において、前記有機金属錯体と共に、前記有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく電子親和力が小さく且つ  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の電子移動度を有する第 1 の化合物と、前記有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく電子親和力が小さく且つ  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上のホール移動度を有する第 2 の化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 2 5】

請求項 2 3 または 2 4 に記載の発光素子において、前記第 1 の化合物は金属錯体であり、前記第 2 の化合物は芳香族アミン化合物であることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 6】

請求項 1 ～ 2 6 のいずれか 1 項に記載の発光素子において、ホール注入層、ホール輸送層、ホールブロッキング層、電子輸送層、電子注入層の中の少なくとも一つの層をさらに有することを特徴とする発光素子。

【請求項 2 7】

請求項 1 ～ 2 6 のいずれか 1 項に記載の発光素子を用いた発光装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子および発光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、励起三重項状態を発光に変換できる有機金属錯体を用いた発光素子およびその発光素子を用いた発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機化合物を用いた発光素子は、電界を加えることで有機化合物を含む層（または有機化合物膜）が発光する素子である。その発光機構は、電極間に有機化合物膜を挟んで電圧を印加することにより、陰極から注入された電子および陽極から注入されたホールが有機化合物膜中で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光すると言われている。

【0003】

このような発光素子において、通常、有機化合物膜は $1\ \mu\text{m}$ を下回るほどの薄膜で形成される。また、このような発光素子は、有機化合物膜そのものが光を放出する自発光型の素子であるため、従来の液晶ディスプレイに用いられているようなバックライトも必要ない。従って、このような発光素子は極めて薄型軽量に作製できることが大きな利点である。また、例えば $100\sim 200\text{nm}$ 程度の有機化合物膜において、キャリアを注入してから再結合に至るまでの時間は、有機化合物膜のキャリア移動度を考えると数十ナノ秒程度であり、キャリアの再結合から発光までの過程を含めてもマイクロ秒以内のオーダーで発光に至る。従って、非常に応答速度が速いことも特長の一つである。さらに、このような発光素子はキャリア注入型の発光素子であるため、直流電圧での駆動が可能であり、ノイズが生じにくい。駆動電圧に関しては、まず有機化合物膜の厚みを $100\text{nm}$ 程度の均一な超薄膜とし、また、有機化合物膜に対するキャリア注入障壁を小さくするような電極材料を選択し、さらにはヘテロ構造（ここでは二層構造）を導入することによって、 $5.5\text{V}$ で $100\text{cd/m}^2$ の十分な輝度が達成されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0004】

【非特許文献1】 C. W. タン、外1名、アプライド フィジックス レターズ、  
vol. 51、No. 12、913-915（1987）

【0005】

こういった薄型軽量、高速応答性、直流低電圧駆動などの素子特性に加え、有機化合物を用いた発光素子は、その発光色のバリエーションに富んでいることも大きな利点の一つと言える。その要因は、有機化合物自体の多様性である。すなわち、分子設計（例えば置換基の導入）等により様々な発光色の材料を開発できるという柔軟性が、色彩の豊かさを生んでいる。この色彩の豊かさを活かした発光素子の最も大きな応用分野は、フルカラーのフラットパネルディスプレイであると言える。なぜなら、赤色、緑色、青色という光の三原色を発光できる有機化合物は多数存在するため、それらをパターンニングすることによって、容易にフルカラー化が達成できるからである。

【0006】

前述したような、薄型軽量、高速応答性、直流低電圧駆動といった素子特性も、フラットパネルディスプレイにふさわしい特性と言える。しかし、近年さらなる発光効率を上げる試みとして、蛍光材料ではなく燐光材料を用いることが挙げられている。有機化合物を用いた発光素子においては、分子励起子が基底状態に戻る際に発光するが、その発光には励起一重項状態（ $S^*$ ）からの発光（蛍光）と励起三重項状態（ $T^*$ ）からの発光（燐光）が可能であり、蛍光材料を用いた場合は $S^*$ からの発光（蛍光）のみが寄与する。

【0007】

しかしながら、発光素子における $S^*$ と $T^*$ の統計的な生成比率は、 $S^*:T^*=1:3$ であると考えられている（例えば、非特許文献2参照）。従って、蛍光材料を用いた発光素子における内部量子効率（注入したキャリアに対して発生するフォトンの割合）の理論的



限界は、 $S^*:T^*=1:3$ であることを根拠に25%とされている。言い換えれば、蛍光材料を用いた発光素子の場合、注入したキャリアのうち少なくとも75%は無駄に消費されるのである。

【0008】

【非特許文献2】筒井哲夫、「応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会・第3回講習会テキスト」、P. 31 (1993)

【0009】

逆に言えば、 $T^*$ からの発光、すなわち燐光を利用できれば発光効率は向上する（単純には3～4倍）と考えられるが、一般的な有機化合物は室温において、 $T^*$ からの発光（燐光）は観測されず、通常は $S^*$ からの発光（蛍光）のみが観測される。有機化合物の基底状態は通常、一重項基底状態（ $S_0$ ）であるため、 $T^* \rightarrow S_0$ 遷移は禁制遷移となり、 $S^* \rightarrow S_0$ 遷移は許容遷移となるからである。ところが近年、 $T^*$ から基底状態に戻る際に放出されるエネルギー（以下、「三重項励起エネルギー」と言う）を発光に変換できる発光素子が相次いで発表され、その発光効率の高さが注目されている（例えば、非特許文献3参照）。

【0010】

【非特許文献3】テツオ ツツイ、外8名、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプリッド フィジックス、vol. 38、L1502-L1504 (1999)

【0011】

非特許文献3ではイリジウムを中心金属とする金属錯体（以下、「イリジウム錯体」と記す。）を発光物質として用いており、第3遷移系列元素を中心金属として導入していることが特徴であると言える。これらは、室温で励起三重項状態を発光に変換できる材料（以下、「三重項発光材料」と言う。）である。非特許文献3に示されるとおり、三重項励起エネルギーを発光に変換できる有機化合物を用いた発光素子は、従来よりも高い内部量子効率を達成できる。そして、内部量子効率が高くなれば、発光効率（ $\text{lm/W}$ ）も向上する。

【0012】

しかしながら、非特許文献3の報告によると、初期輝度を $500 \text{ cd/m}^2$ に設定した定電流駆動時の輝度の半減期は170時間程度であり、三重項発光材料を用いた発光素子は素子寿命に問題がある。一方、一重項発光材料を用いた発光素子の場合、初期輝度を $500 \text{ cd/m}^2$ に設定した定電流駆動時の輝度の半減期は数千時間から一万時間にも及び、素子寿命の点では実用的な域に達していると言ってもよい。

【0013】

以上のことから、三重項発光材料を用いた発光素子においては、長時間駆動可能な素子が望まれている。それにより、発光効率が高い上に、素子寿命の長い発光素子が得られるためである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、以上のような背景から、そのような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、励起三重項状態を発光に変換できる有機金属錯体を用いた発光素子において、長時間の駆動が可能な、すなわち発光効率が高く、素子寿命の長い発光素子を提供することを課題とする。また、前記発光素子を用いてなる消費電力の低い発光装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意研究をすすめた結果、陽極と陰極とからなる一対の電極と、該一対の電極間に一つまたは複数の有機化合物を含む層を設けてなる発光素子において、前記有機化合物を含む層のうち少なくとも一層が特定の化合物を含有することにより長時間駆動可能、つまり発光効率が高く素子寿命の長い発光素子が得られる

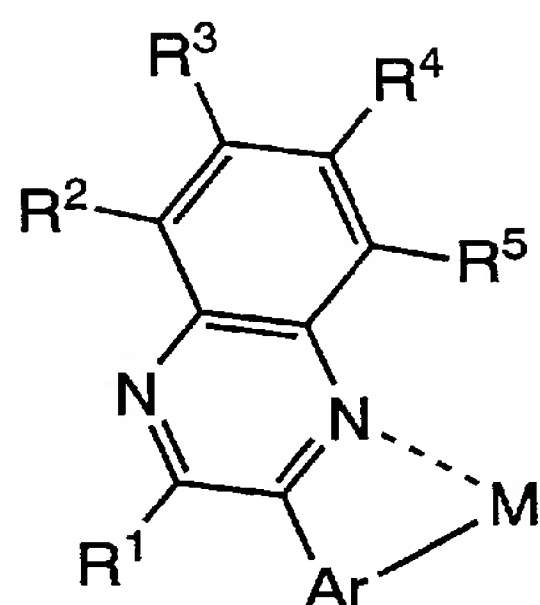
ことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明の第 1 発明は、一対の電極間に、下記一般式（ 1 ）で表される部分構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【 0 0 1 7 】

【化 0 1】



(1)

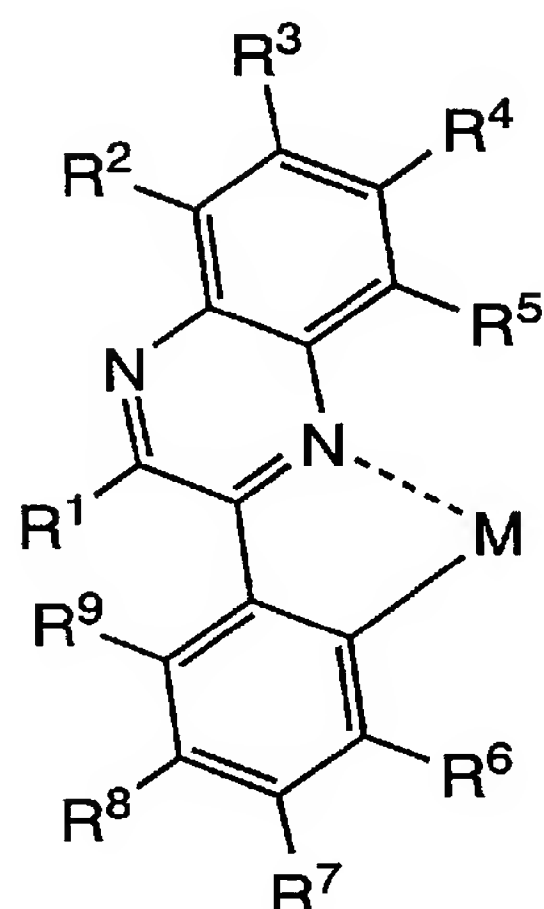
（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。またArは電子吸引性の置換基を有するアリール基または電子吸引性の置換基を有する複素環基を表す。また、Mは第 9 族元素または第 10 族元素を表す。）

【 0 0 1 8 】

本発明の第 2 発明は、一対の電極間に、下記一般式（ 2 ）で表される部分構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【 0 0 1 9 】

【化 0 2】



(2)

（式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。ただし、R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>のいずれか一つは、電子吸引性の置換基を表す。また、Mは第 9 族元素または第 10 族元素を表す。）

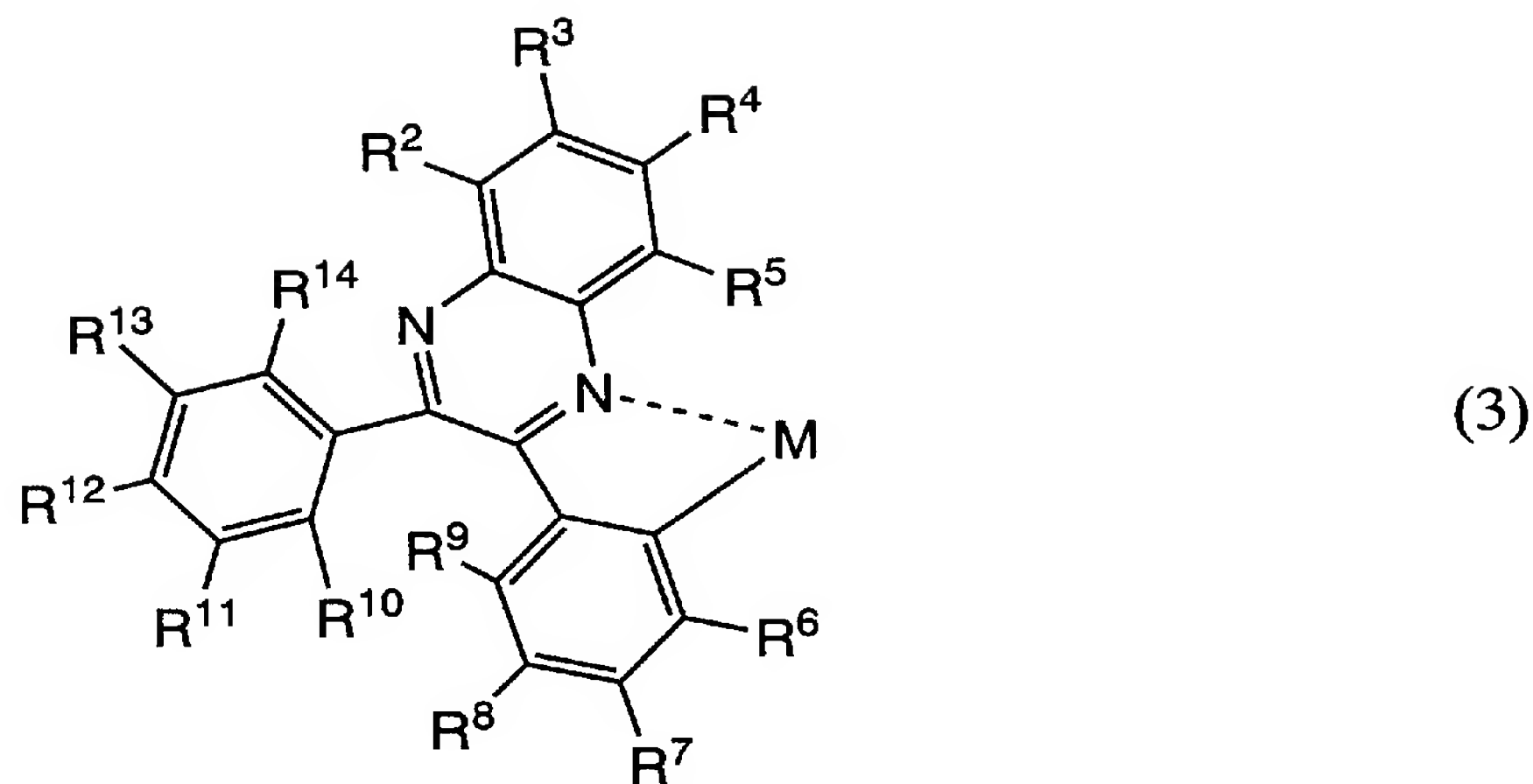
【 0 0 2 0 】

本発明の第 3 発明は、一対の電極間に、下記一般式（ 3 ）で表される部分構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【 0 0 2 1 】



【化 0 3】



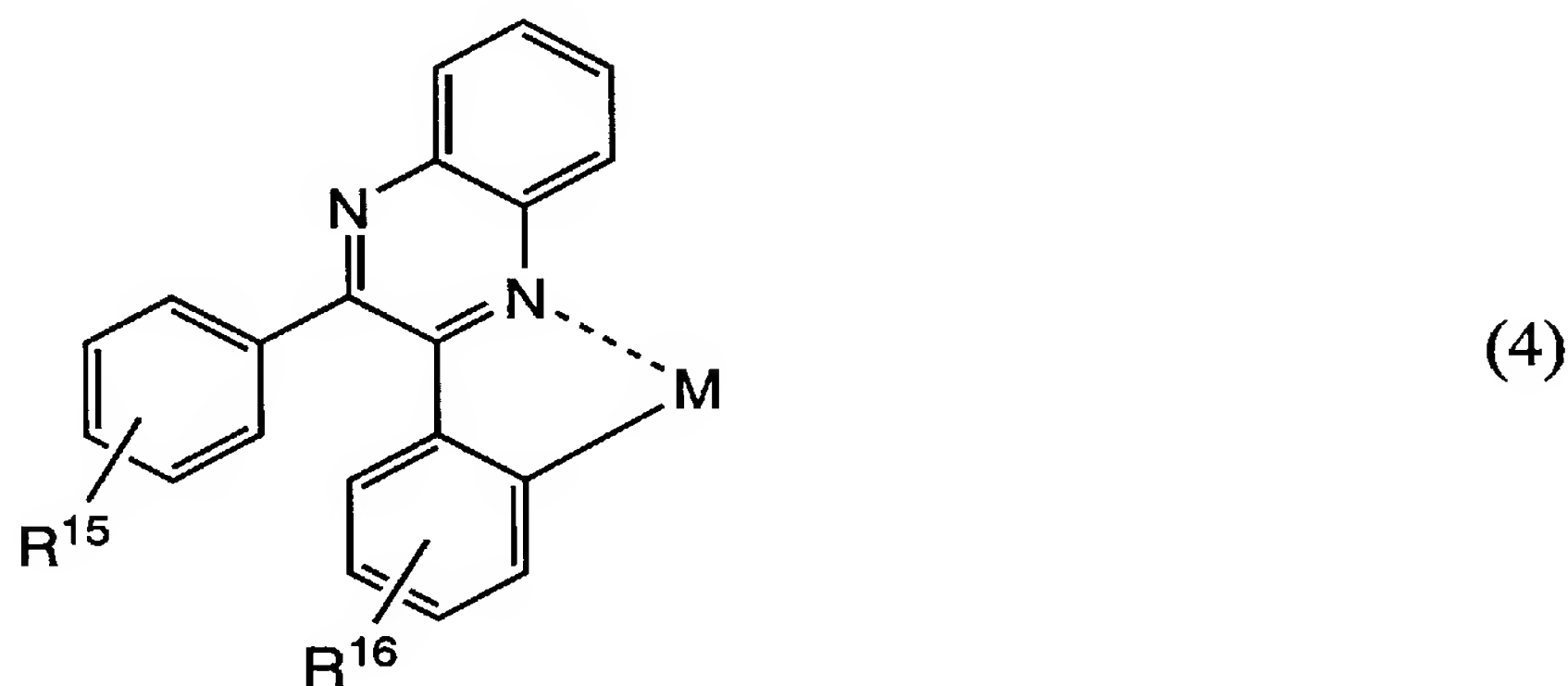
(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【0 0 2 2】

本発明の第4発明は、一対の電極間に、下記一般式(4)で表される部分構造を有する有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【0 0 2 3】

【化 0 4】



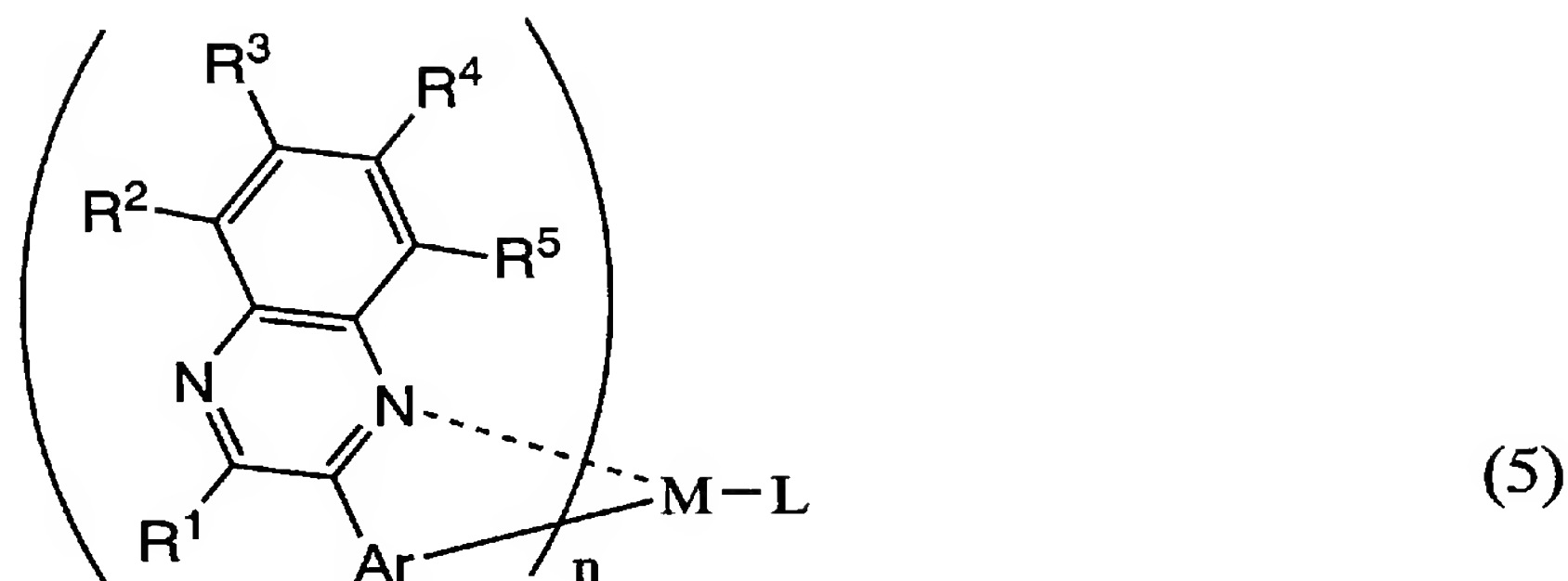
(式中、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

【0 0 2 4】

本発明の第5発明は、一対の電極間に、下記一般式(5)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【0 0 2 5】

【化 0 5】



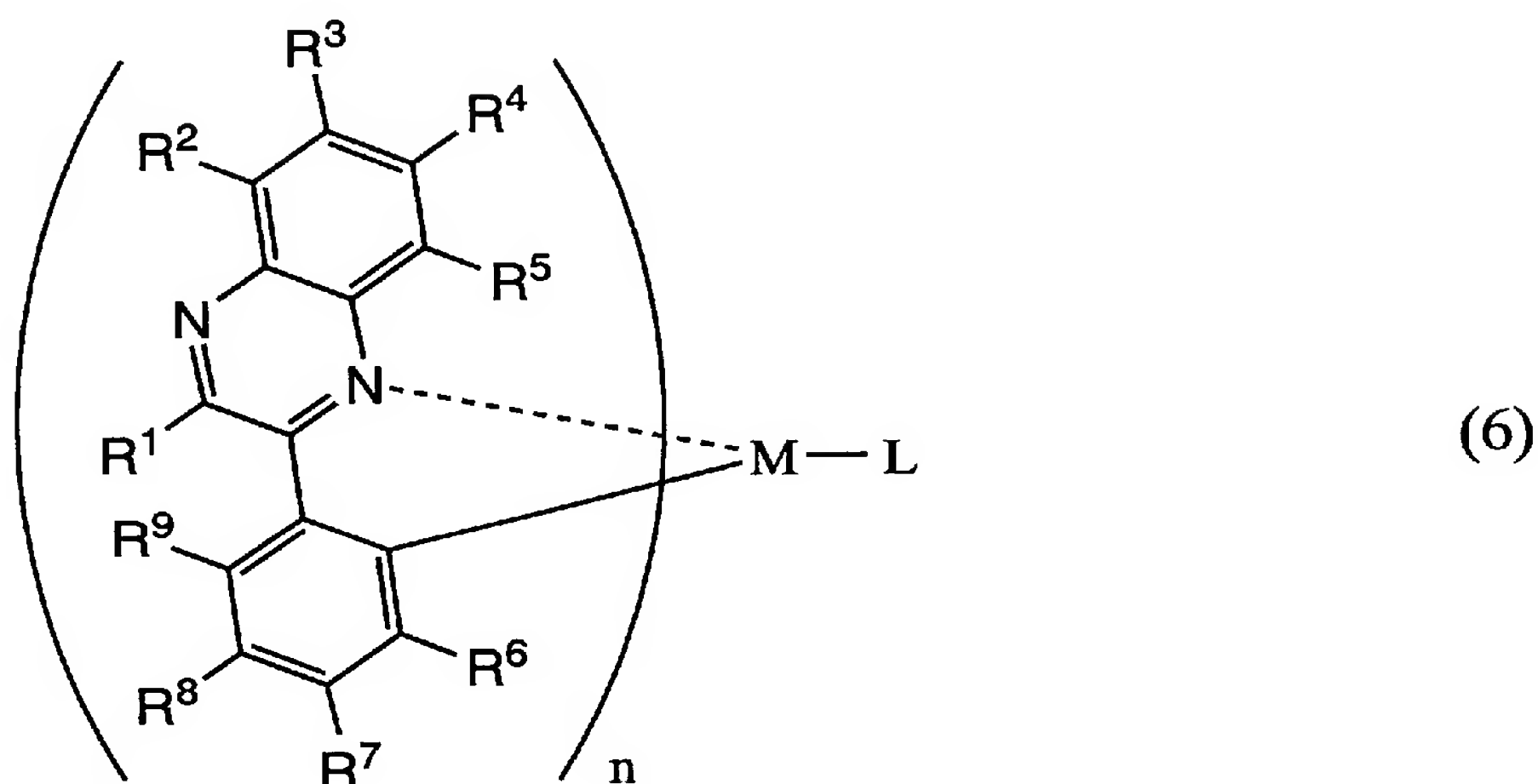
(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。またArは電子吸引性の置換基を有するアリール基または電子吸引性の置換基を有する複素環基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合はn＝2、第10族元素の場合はn＝1となる。Lはモノアニオン性の配位子を表す。)

【0 0 2 6】

本発明の第6発明は、一対の電極間に、下記一般式(6)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【0 0 2 7】

【化 0 6】



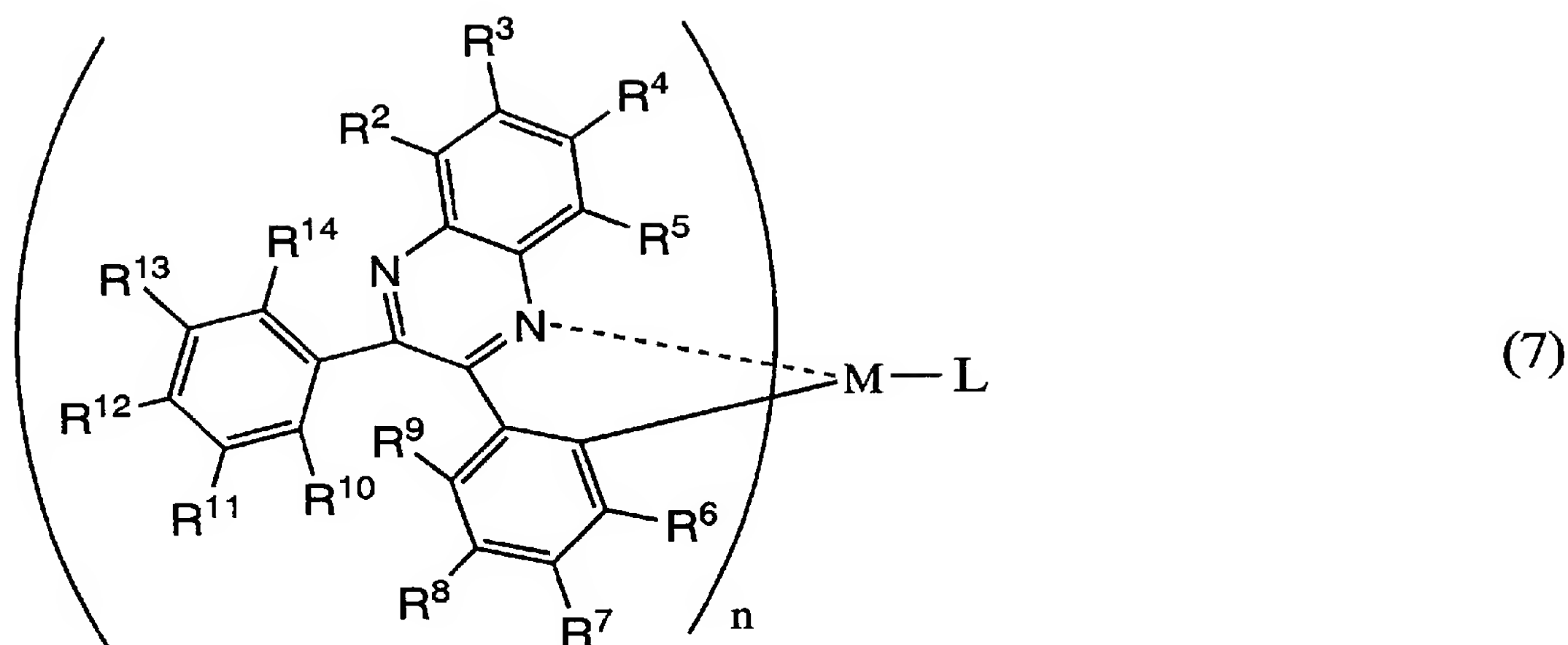
(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。ただし、R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>の少なくとも一つは、電子吸引性の置換基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合はn＝2、第10族元素の場合はn＝1となる。Lはアニオン性の配位子を表す。)

【0 0 2 8】

本発明の第7発明は、一対の電極間に、下記一般式(7)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【0 0 2 9】

【化 0 7】



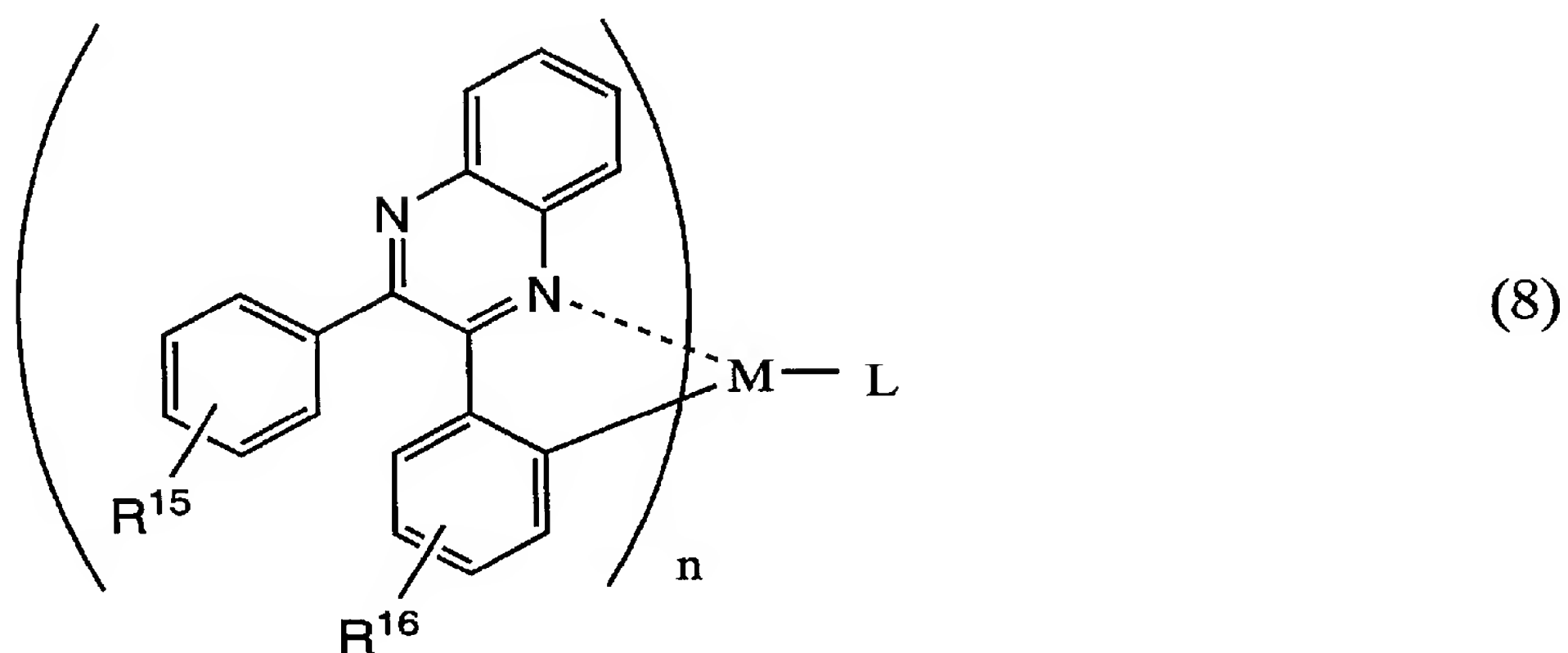
(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n = 2$ 、第10族元素の場合は $n = 1$ となる。Lはアニオン性の配位子を表す。)

【0 0 3 0】

本発明の第8発明は、一对の電極間に、下記一般式(8)で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物または該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層を有することを特徴とする発光素子である。

【0 0 3 1】

【化 0 8】



(式中、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n = 2$ 、第10族元素の場合は $n = 1$ となる。Lはアニオン性の配位子を表す。)

【0 0 3 2】

また、本発明(第9)の発光素子は、前記第1～第8のいずれかの発光素子において、有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物が4,4'-ビス{N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ}ビフェニルまたはトリス(8-キノリノラト)アルミニウムであることを特徴とする発光素子である。

【0 0 3 3】

また、本発明(第10)の発光素子は、前記第5～第8のいずれかの発光素子において、アニオン性の配位子が $\beta$ -ジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、カルボキシ基を有するモノアニオン性の二座配位子またはフェノール性水酸基を有するモノアニオ

ン性の二座配位子であることを特徴とす発光素子である。

#### 【0034】

また、本発明（第11）の発光素子は、前記第1～第8のいずれかの発光素子において、有機金属錯体と共に、前記有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きく $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第1の化合物、および／または、有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きく $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のホール移動度を有する第2の化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

#### 【0035】

また、本発明（第12）の発光素子は、第1～第8のいずれかの発光素子において、有機金属錯体と共に、有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく電子親和力が小さく且つ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する第1の化合物、および／または、前記有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく電子親和力が小さく且つ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のホール移動度を有する第2の化合物のいずれかを含むことを特徴とする発光素子である。

#### 【0036】

また、本発明（第13）の発光素子は、第11または第12の発光素子において、ホール輸送性の化合物が芳香族アミン化合物で、電子輸送性の化合物が金属錯体であることを特徴とする発光素子である。

#### 【0037】

また、本発明（第14）の発光素子は、第1～第13のいずれかの発光素子において、ホール注入層、ホール輸送層、ホールブロッキング層、電子輸送層、電子注入層の中の少なくとも一つの層をさらに有することを特徴とする発光素子である。

#### 【0038】

また、本発明の発光装置は、第1～第14のいずれかの発光素子を用いて作製した発光装置である。

#### 【発明の効果】

#### 【0039】

本発明における、前記有機金属錯体とその有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物とを含む発光層を有する発光素子は、長時間駆動が可能であり、発光効率が高く長寿命である。そして、本発明の発光素子を使用した発光装置は、それ故に発光装置として優れた性能を有する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0040】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。まず、本発明で用いる有機金属錯体について説明する。本発明は、新規な有機金属錯体を提供すると共に、それを用いた発光素子を提供し、またその発光素子を用いた発光装置を提供するものである。

#### 【0041】

前述置換基 $R^1 \sim R^{16}$ の具体例を挙げると以下のとおりである。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、イソブチリル基、メタクリロイル基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*t*er-ブチル基、オクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基等が挙げられる。複素環基としては、ピリジル基、ビピリジル基、メチルピリジル基等が挙げられる。電子吸引性の置換基としては、フルオロ基、トリフルオロメチル基、シアノ基等が挙げられる。

#### 【0042】

また、第9族元素または第10族元素の具体例としては、イリジウム、白金などが挙げられる。ただし、これら例示の元素に限定されるものではない。

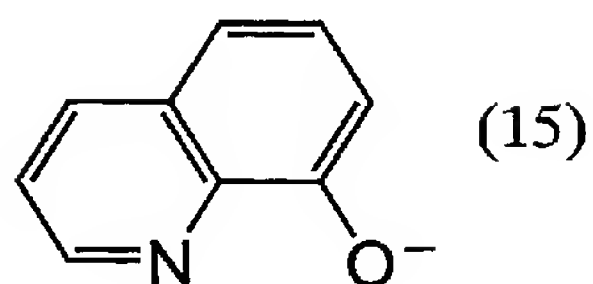
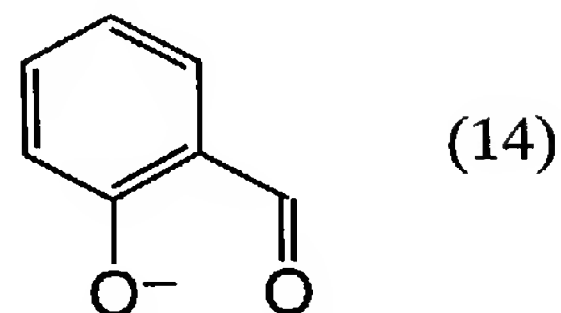
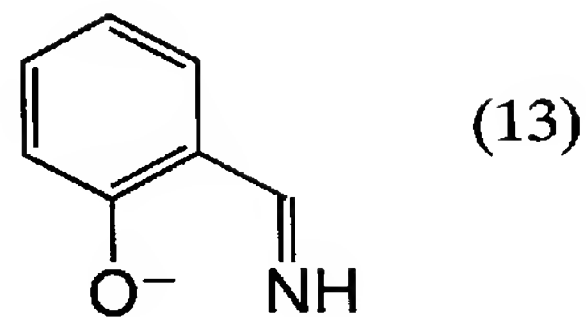
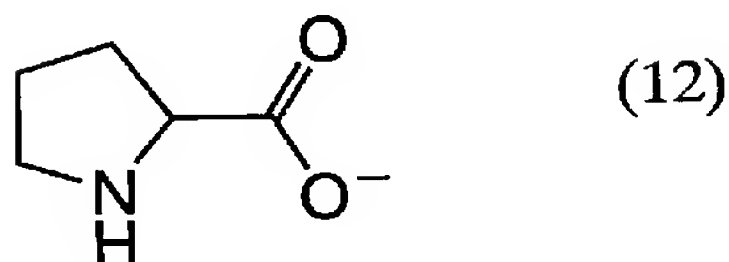
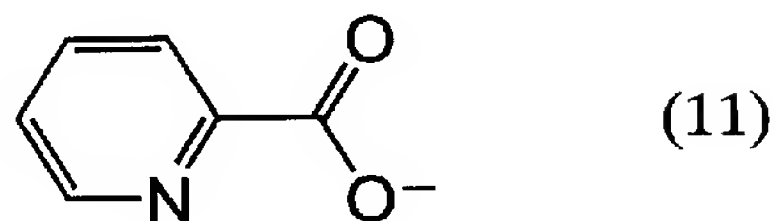
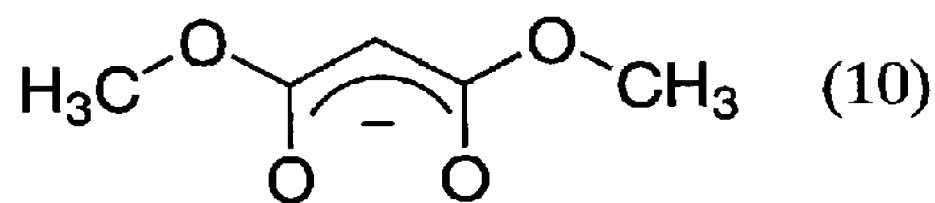
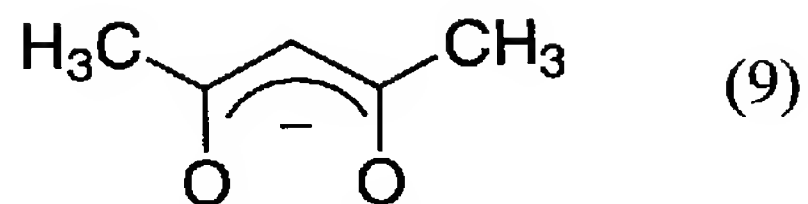
#### 【0043】

次に、 $\beta$ -ジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、カルボキシ基を有するモ

ノアニオン性の二座配位子、フェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座配位子の具体例としては以下（９）～（１５）の例が挙げられる。

【００４４】

【化０９】

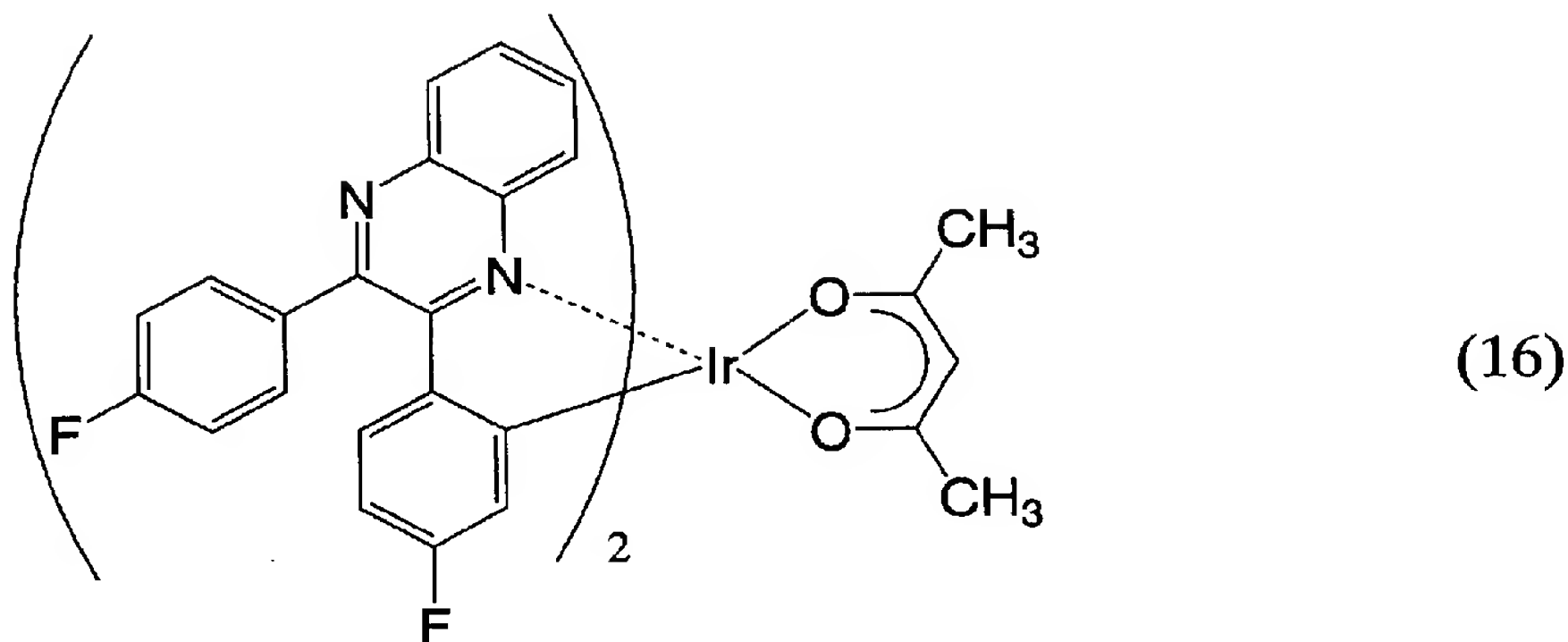


【００４５】

また、一般式（１）～（４）で表される部分構造を有する有機金属錯体、すなわち一般式（５）～（８）で表される有機金属錯体について代表例を挙げる。ただし、これらの化合物に限定されるものでない。

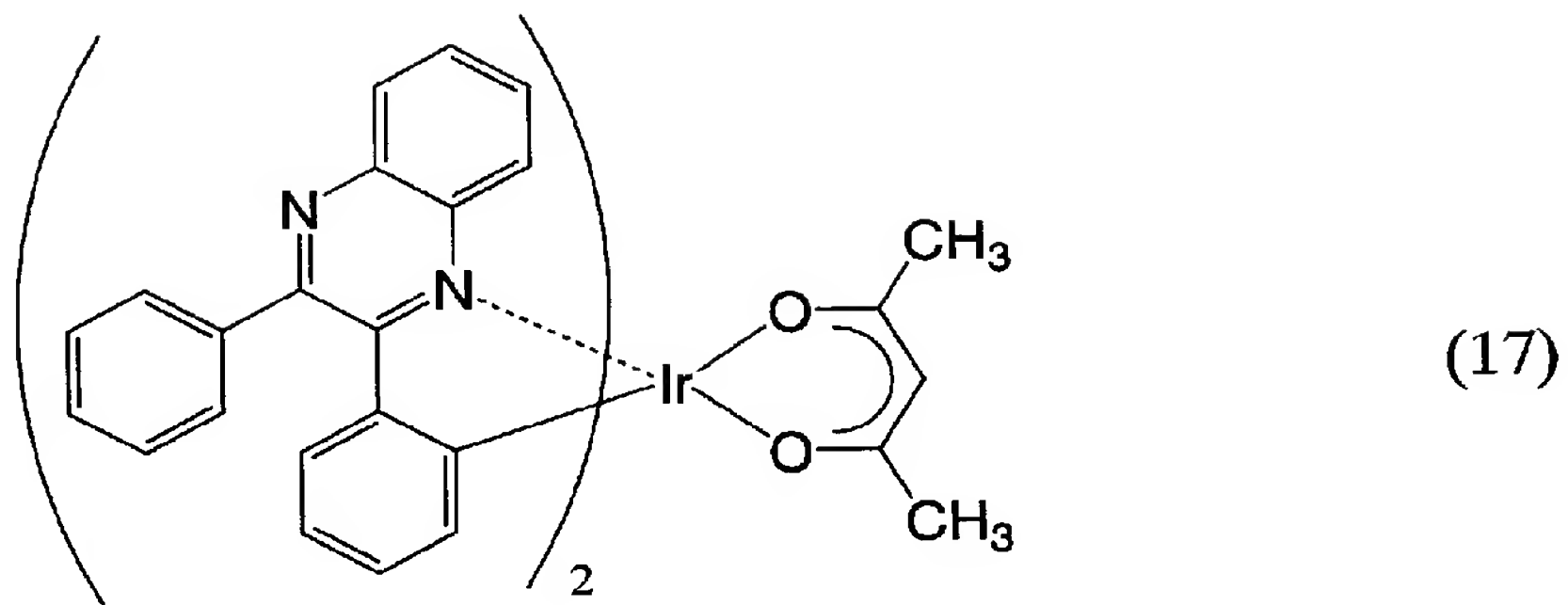
【００４６】

【化１０】



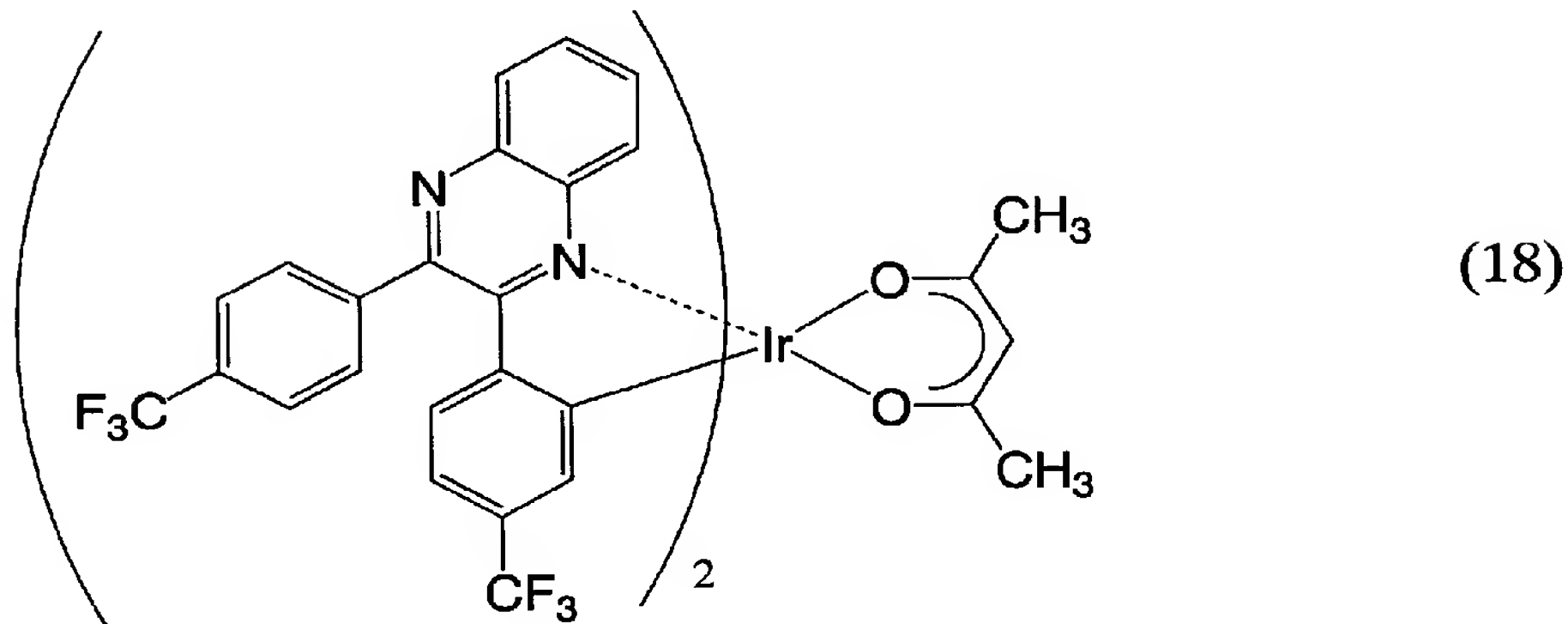
【００４７】

【化 1 1】



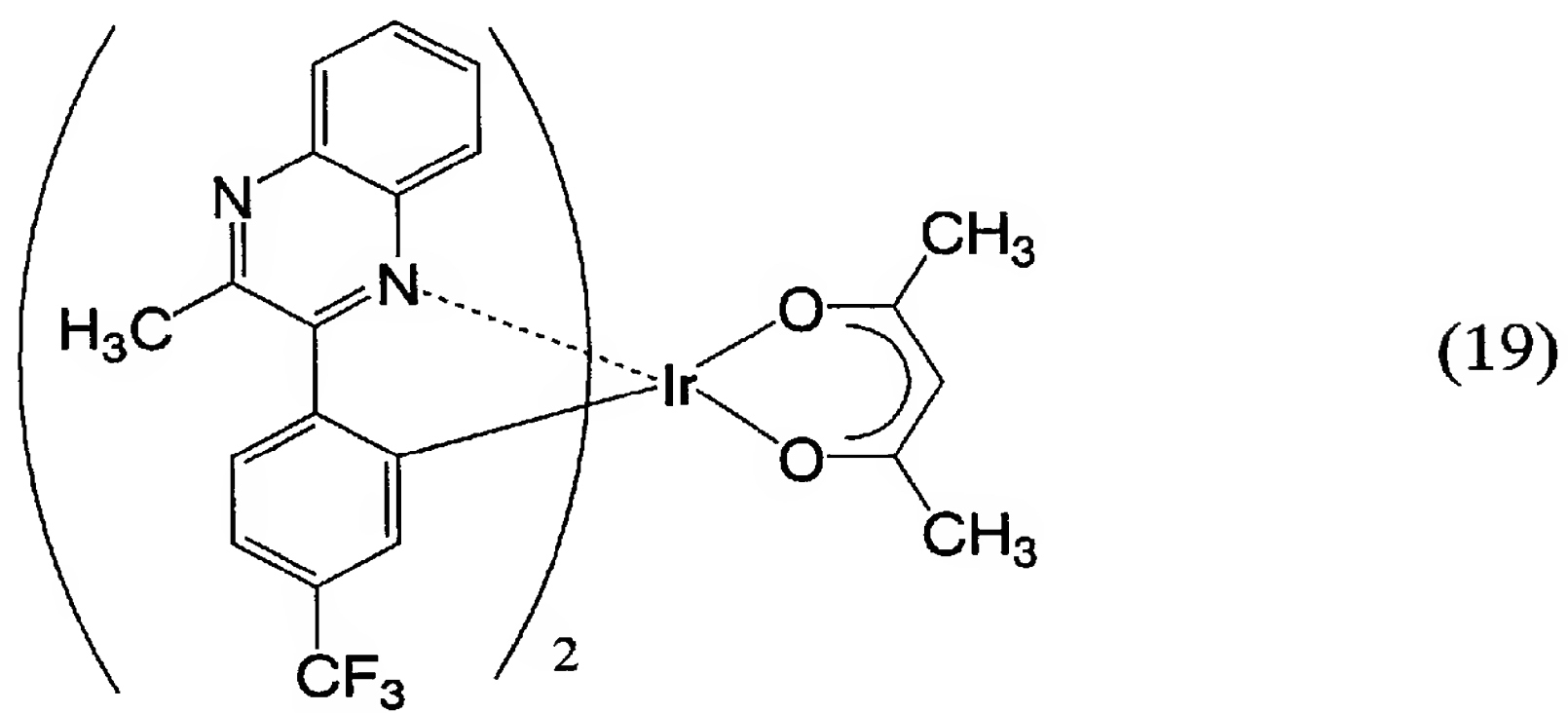
【 0 0 4 8】

【化 1 2】



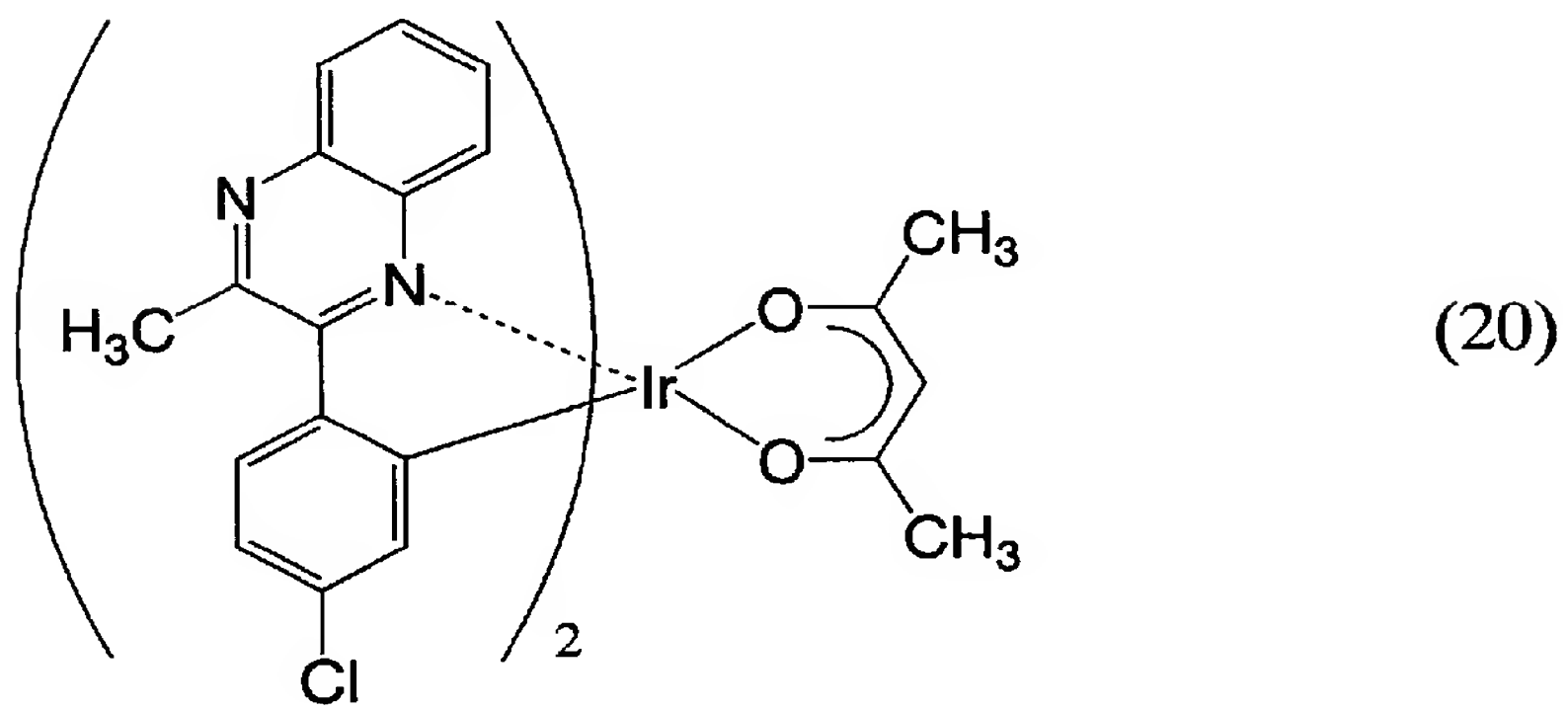
【 0 0 4 9】

【化 1 3】



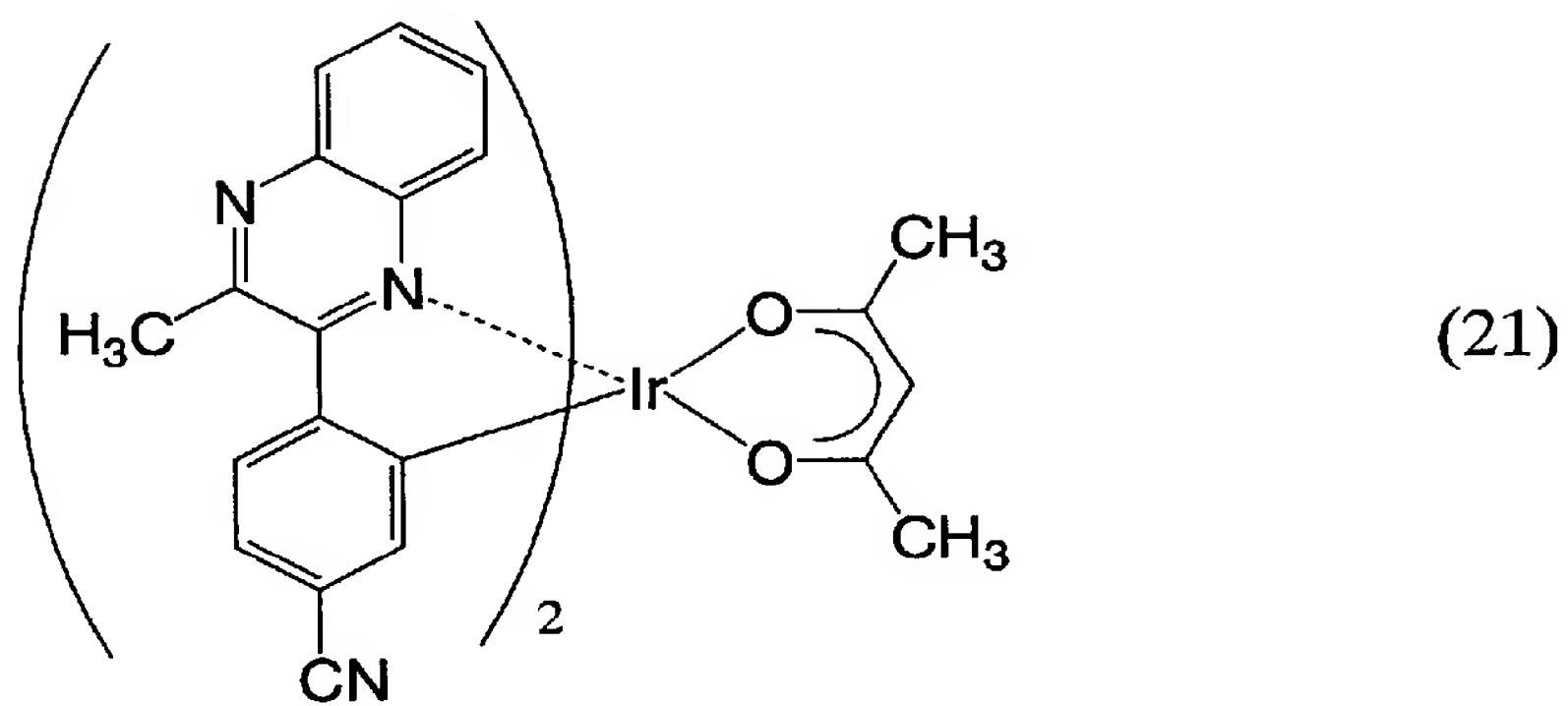
【 0 0 5 0】

【化 1 4】



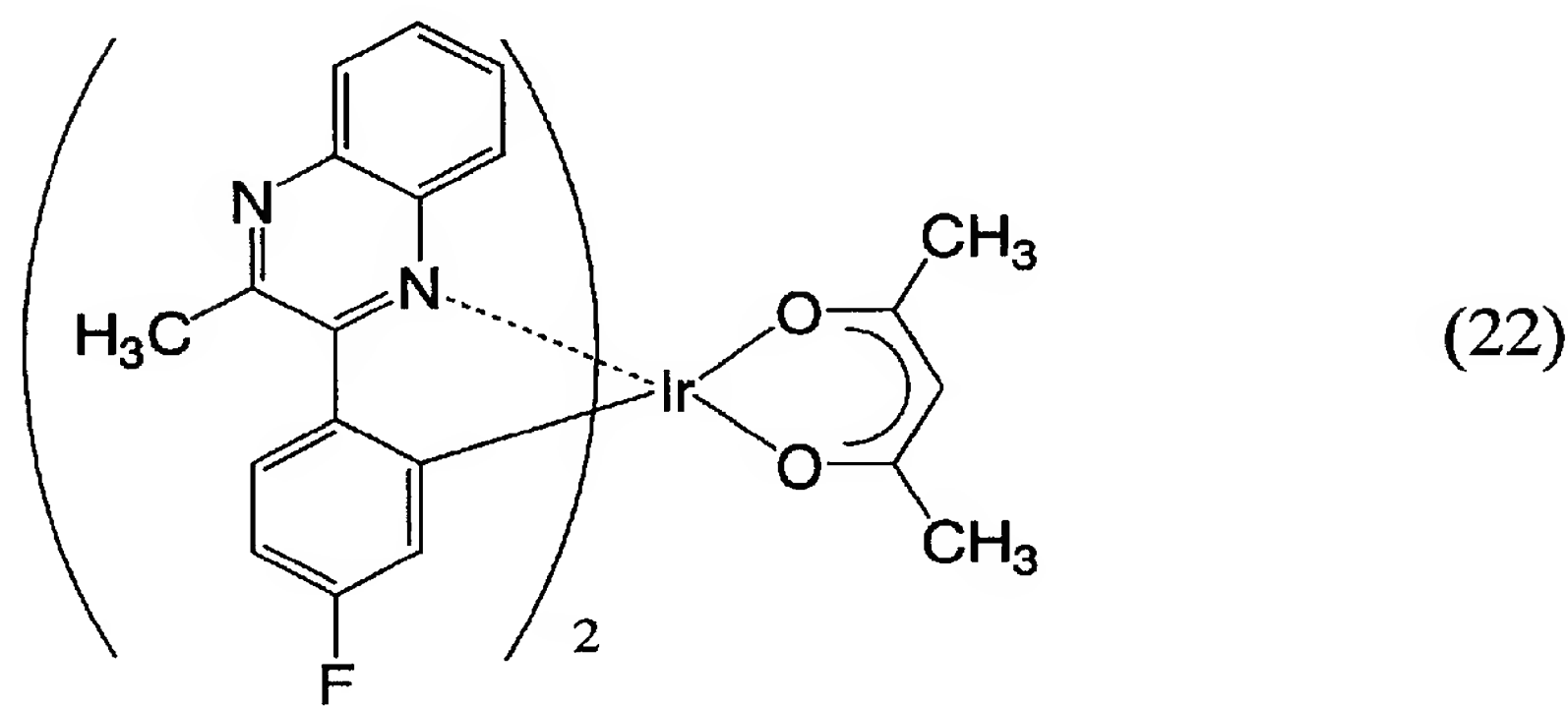
【 0 0 5 1】

【化 1 5】



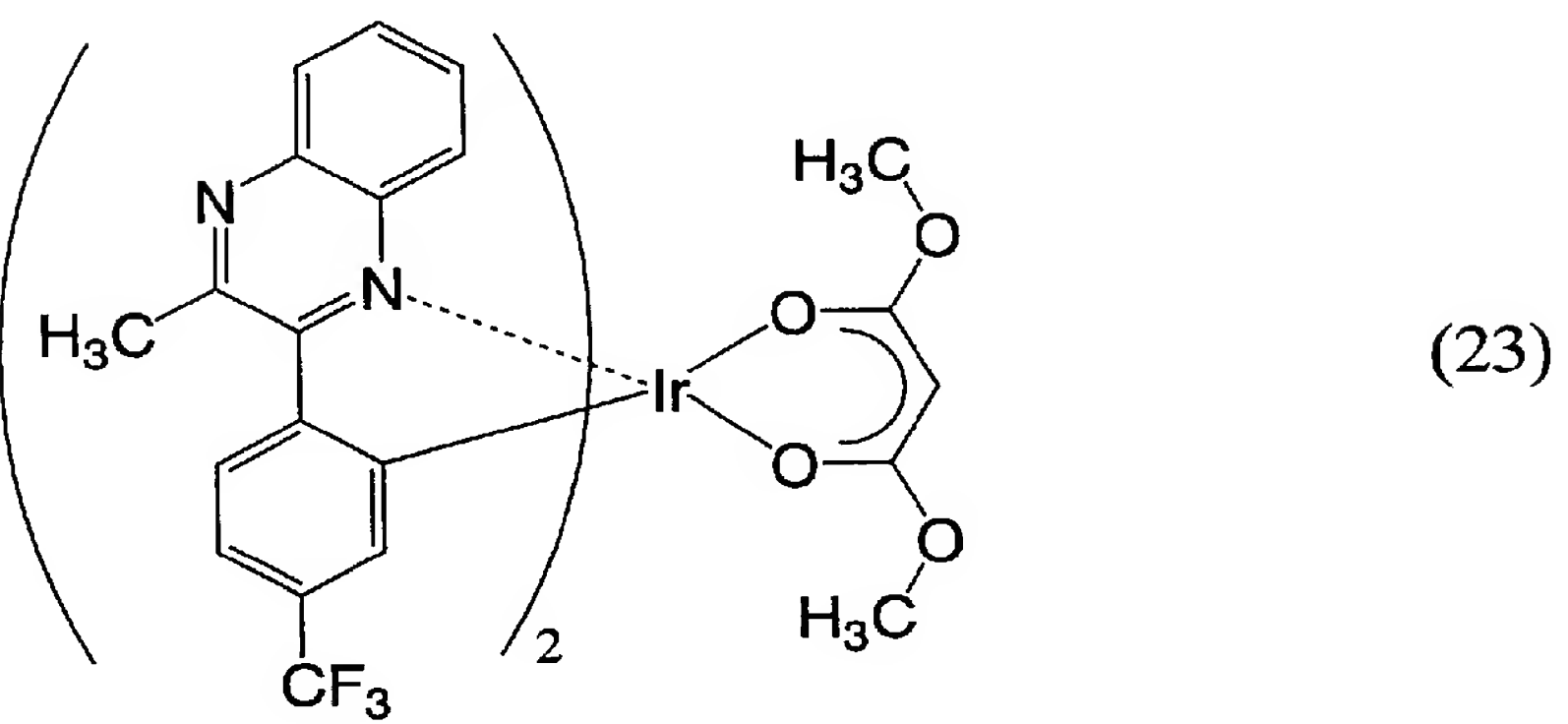
【 0 0 5 2】

【化 1 6】



【 0 0 5 3】

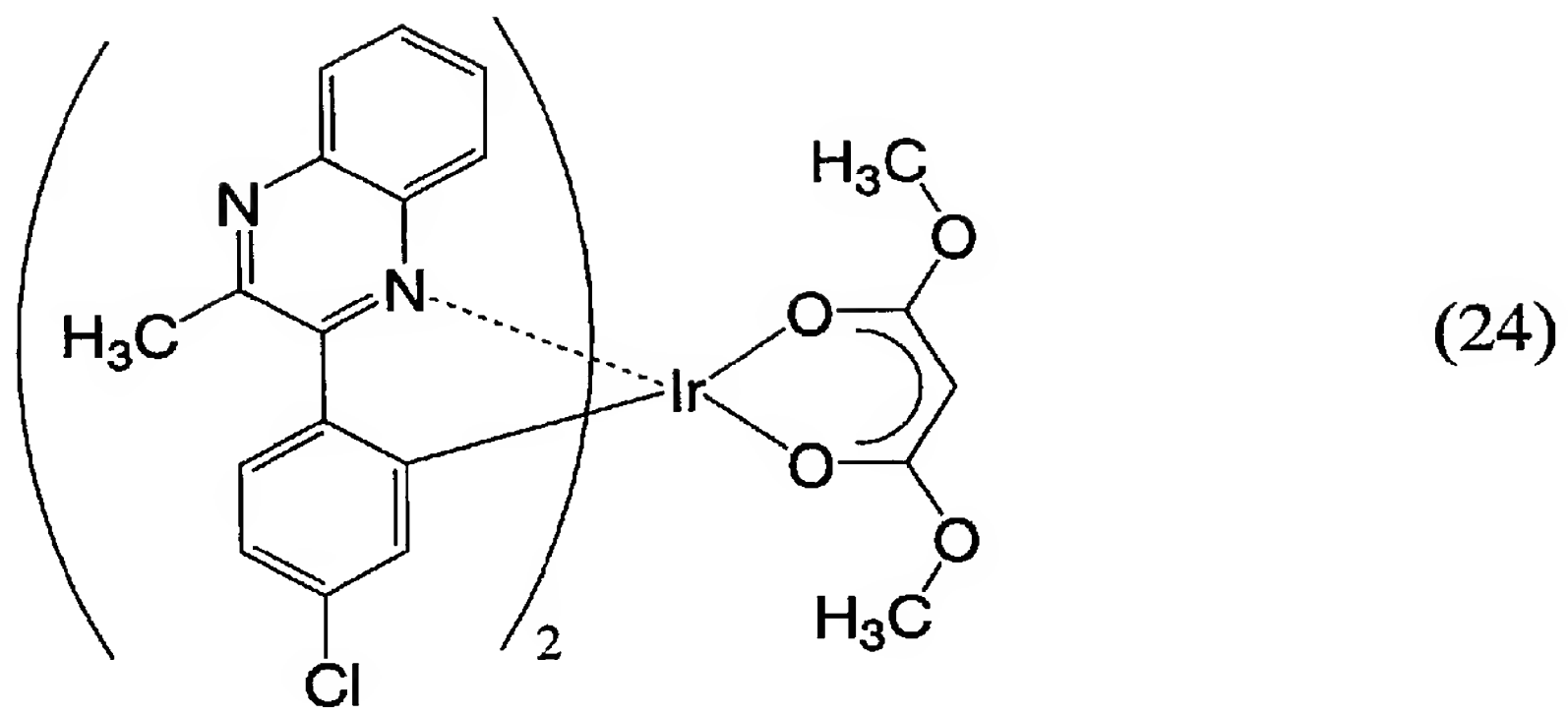
【化 1 7】



【 0 0 5 4】

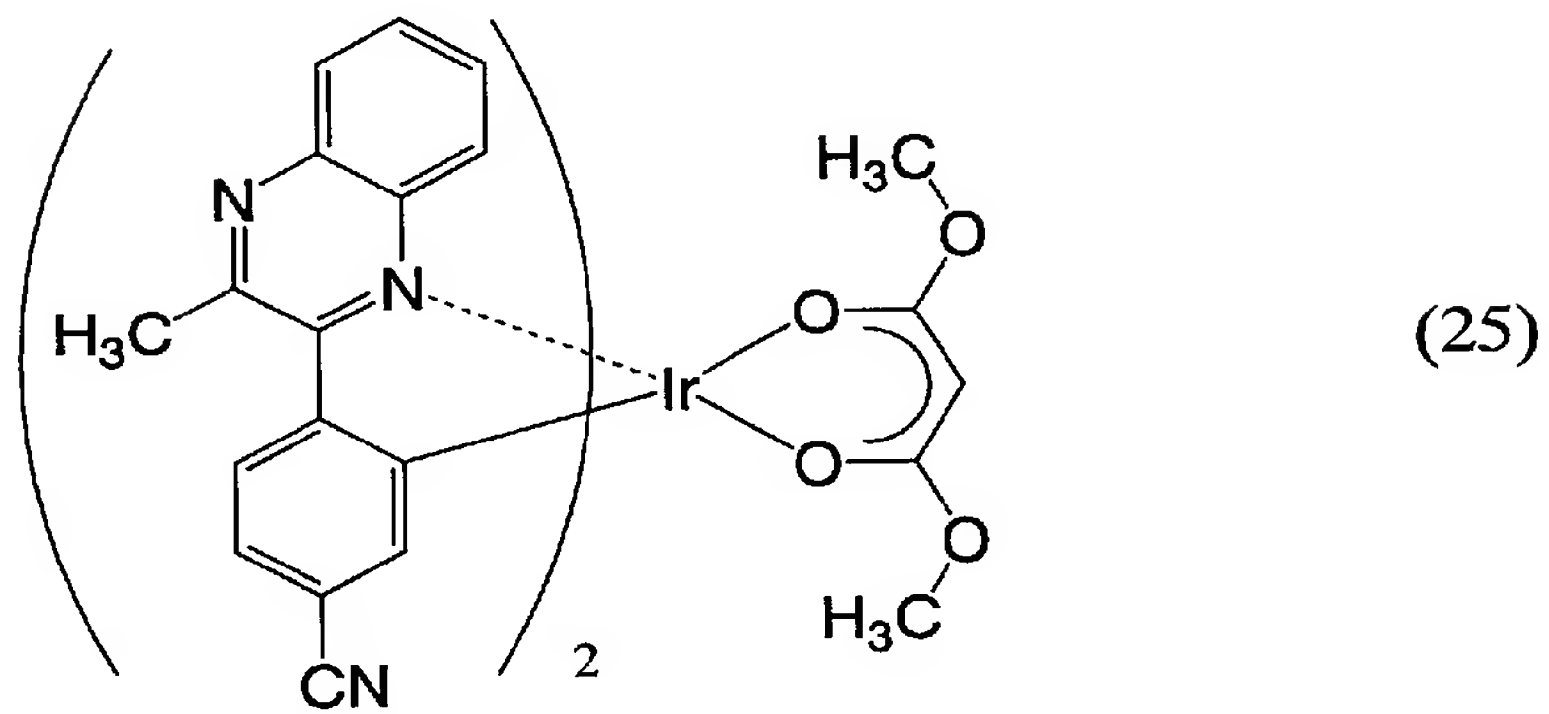


【化 1 8】



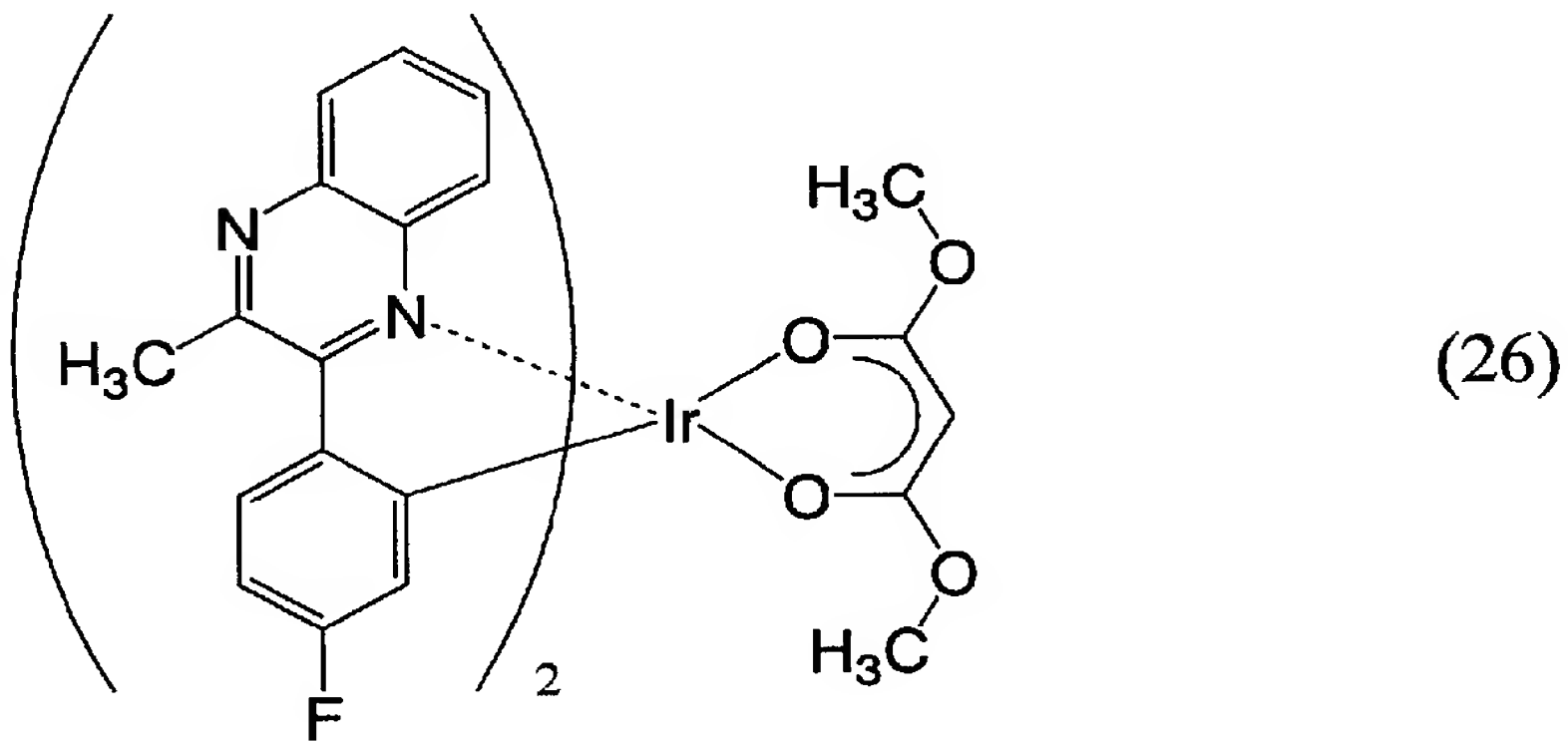
【 0 0 5 5】

【化 1 9】



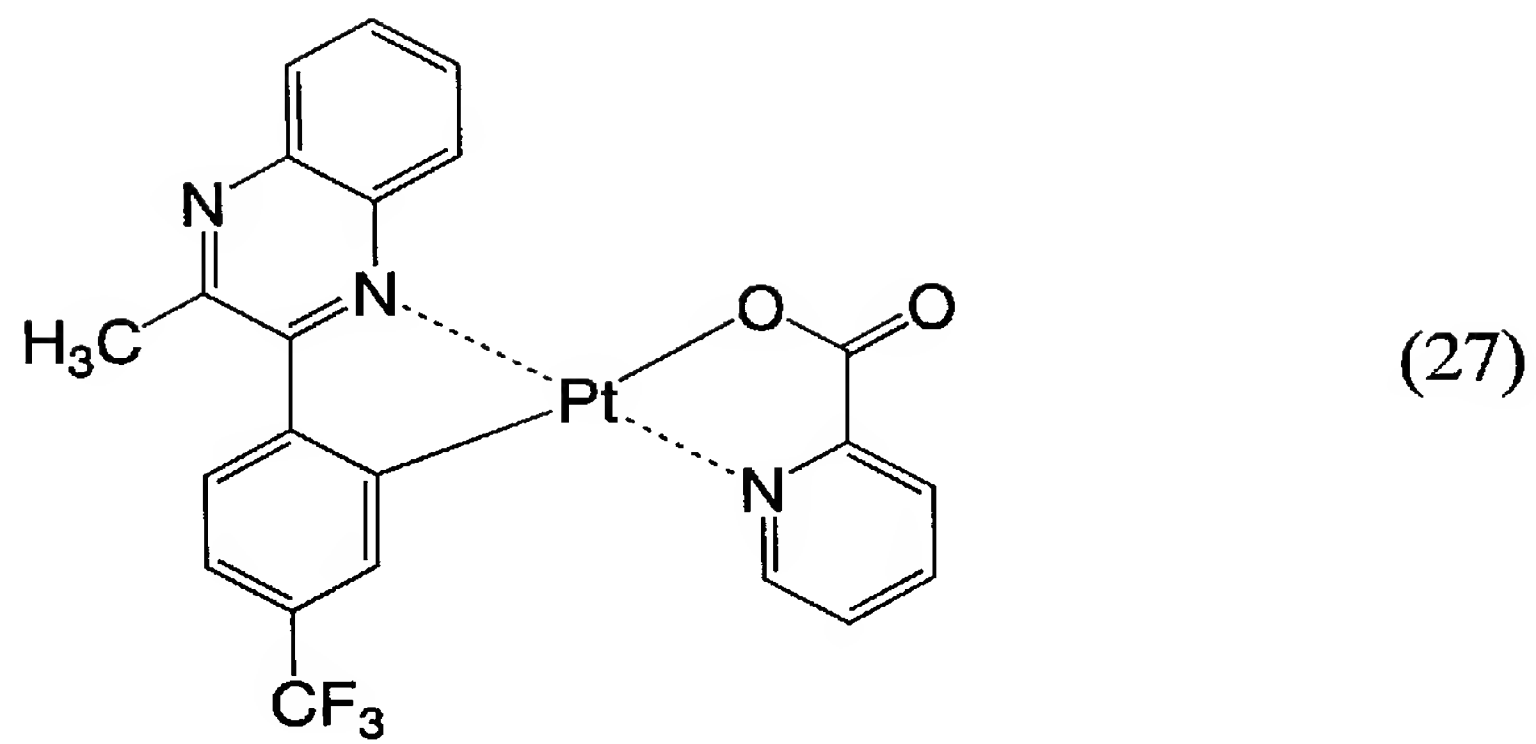
【 0 0 5 6】

【化 2 0】



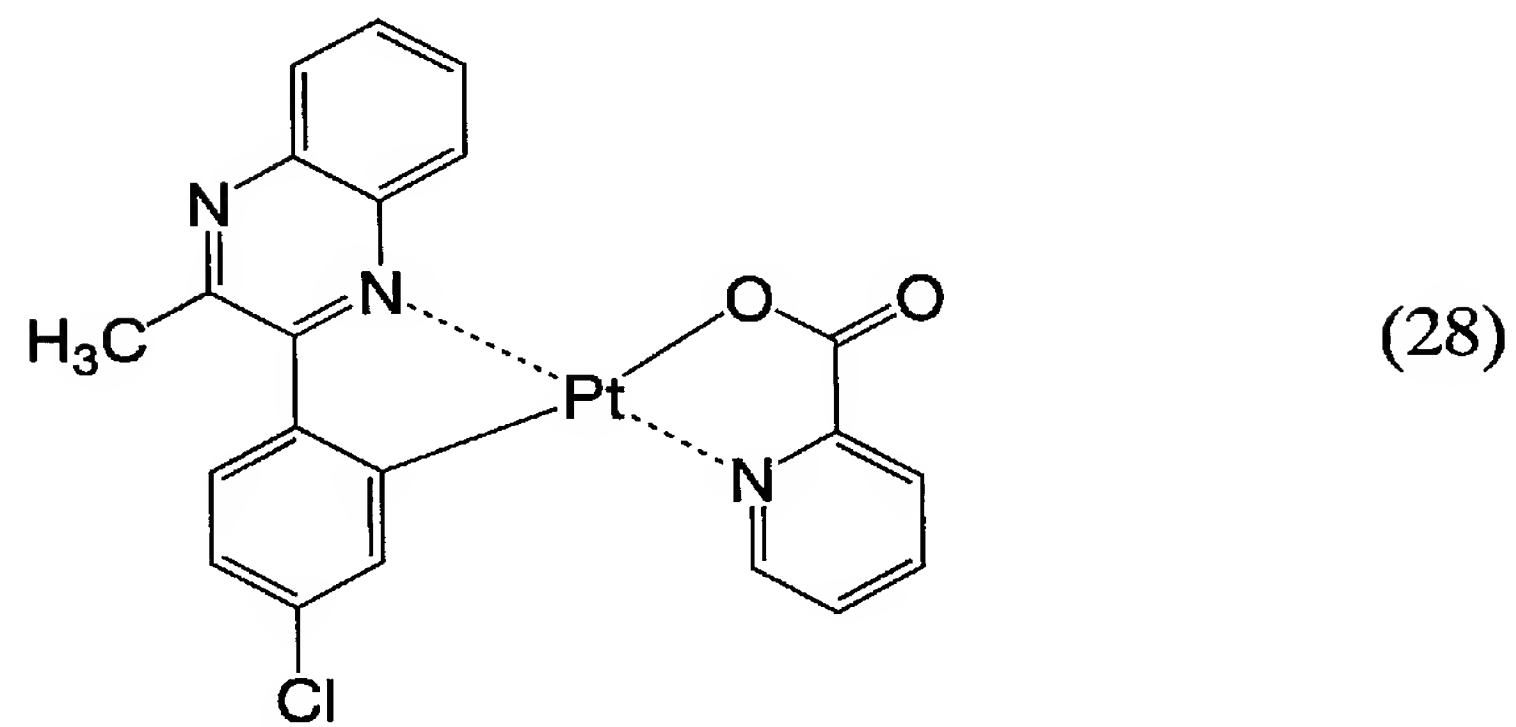
【 0 0 5 7】

【化 2 1】



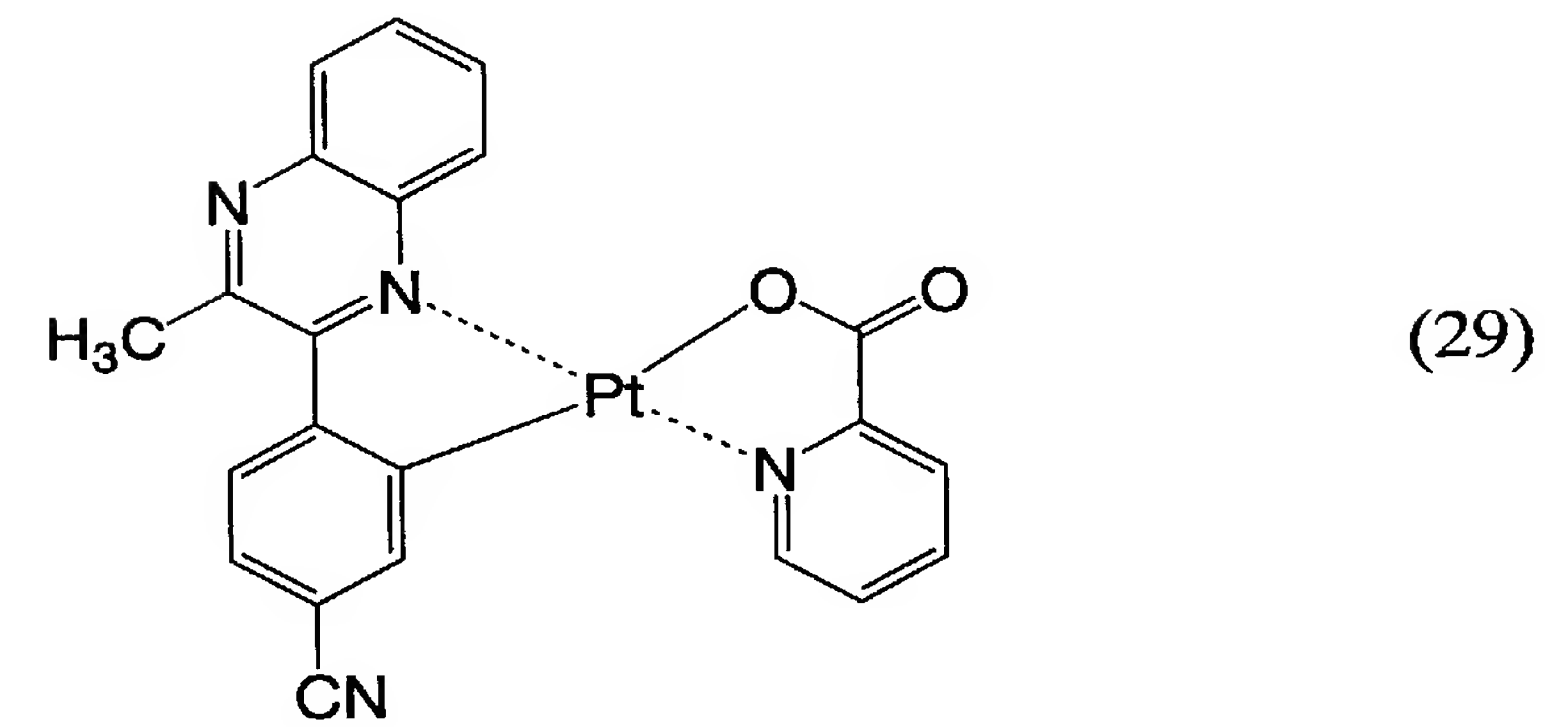
【 0 0 5 8】

【化 2 2】



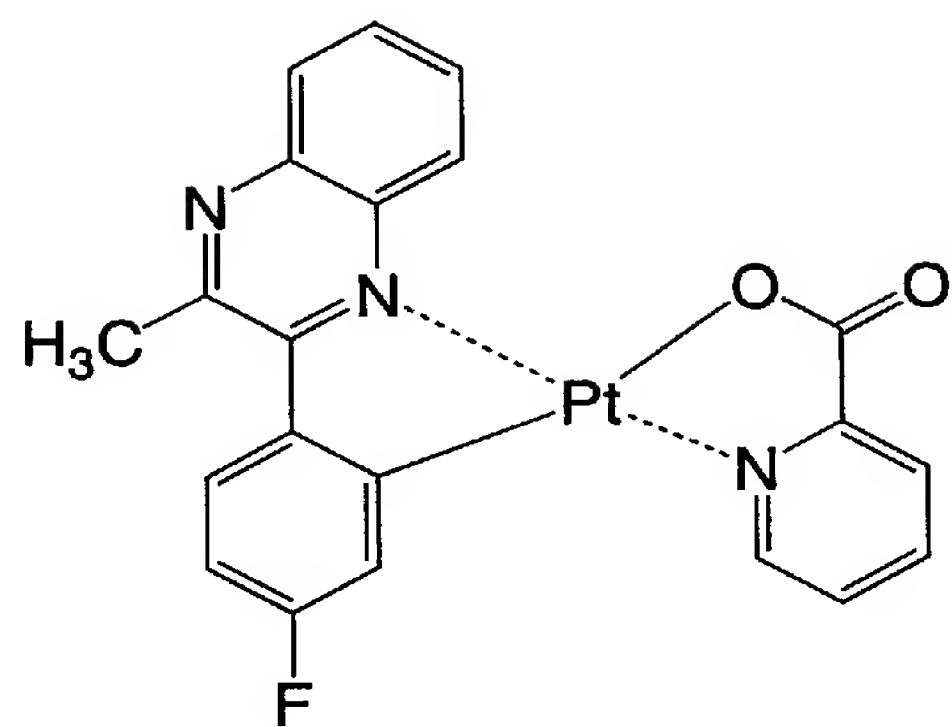
【 0 0 5 9】

【化 2 3】



【 0 0 6 0】

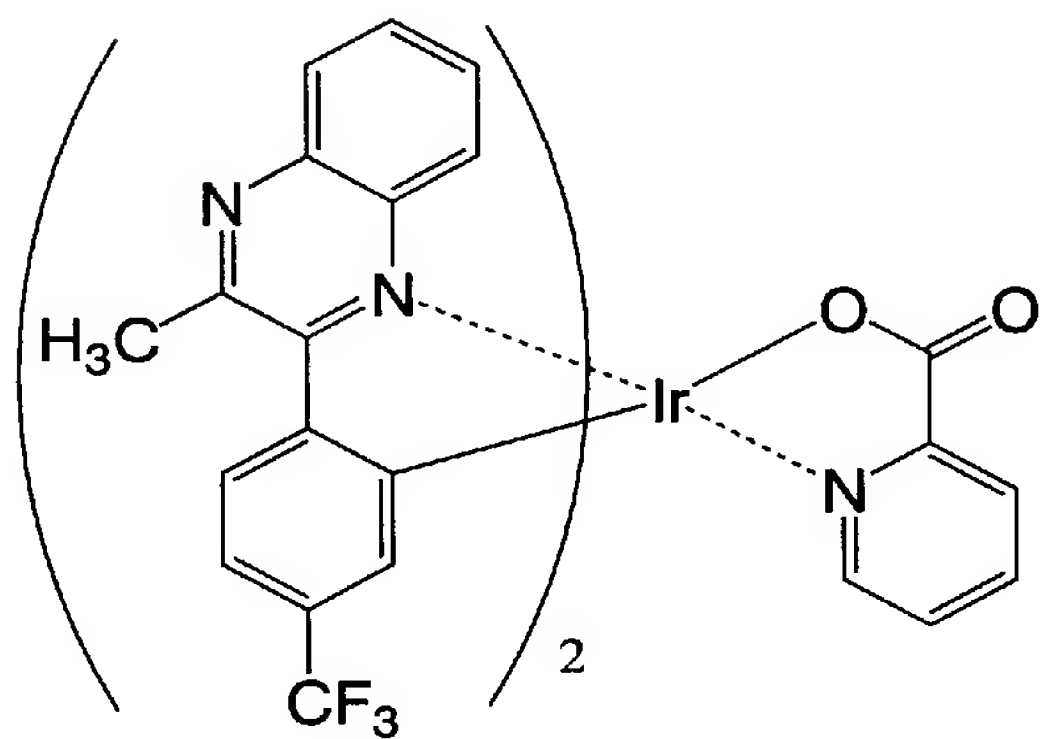
【化 2 4】



(30)

【 0 0 6 1】

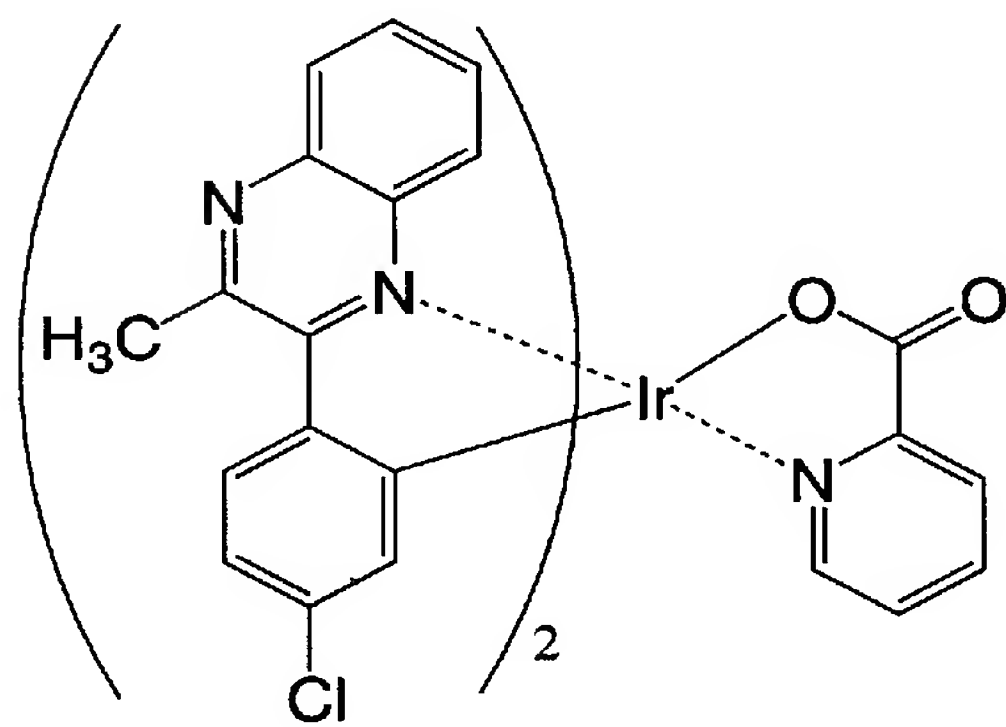
【化 2 5】



(31)

【 0 0 6 2】

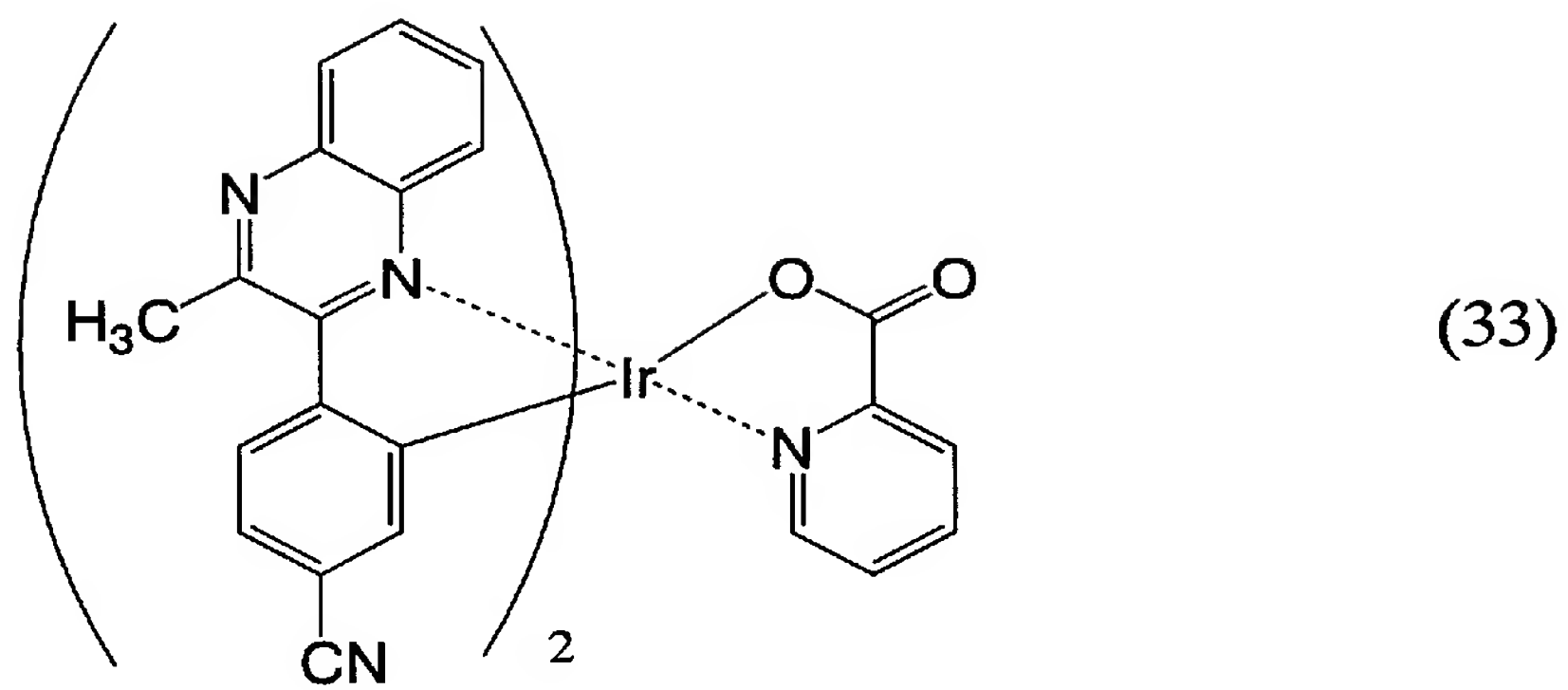
【化 2 6】



(32)

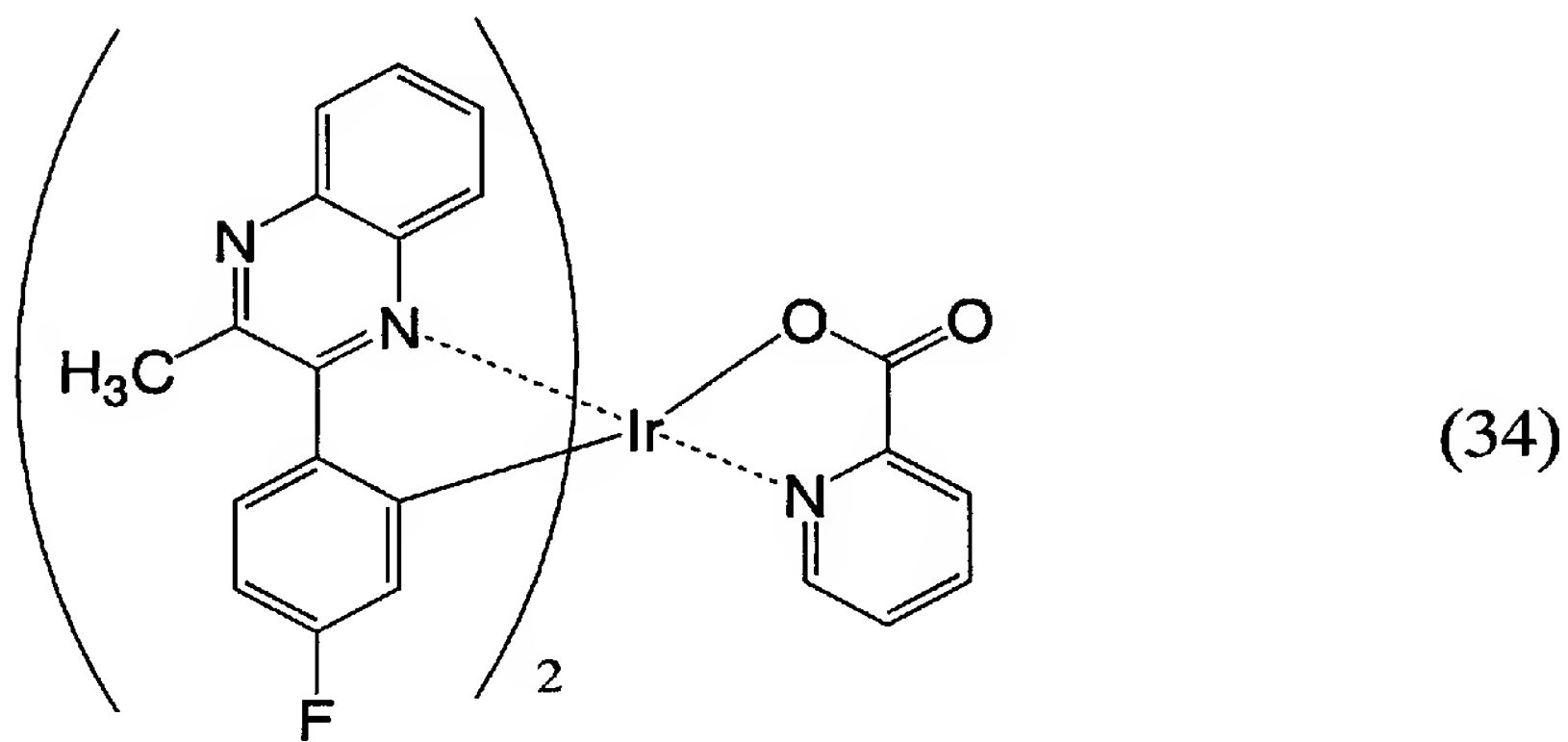
【 0 0 6 3】

【化 2 7】



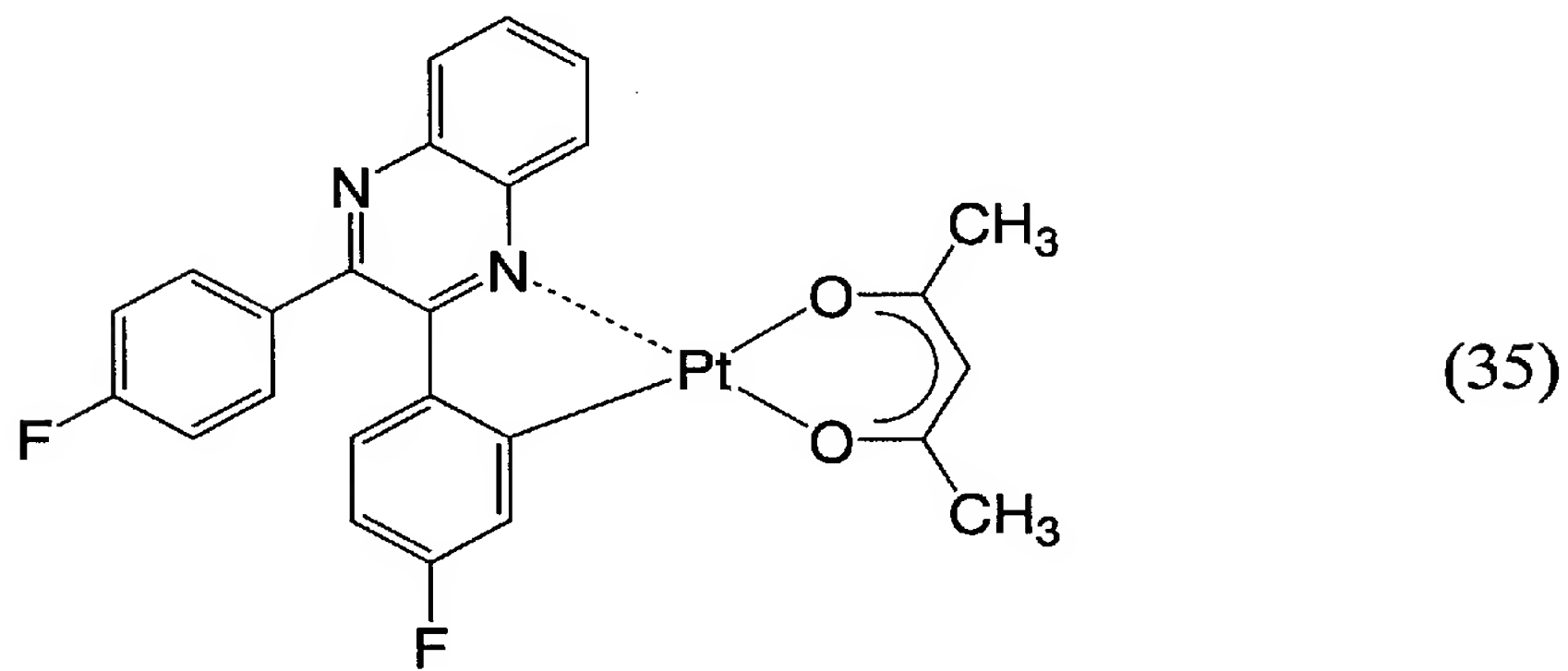
【 0 0 6 4】

【化 2 8】



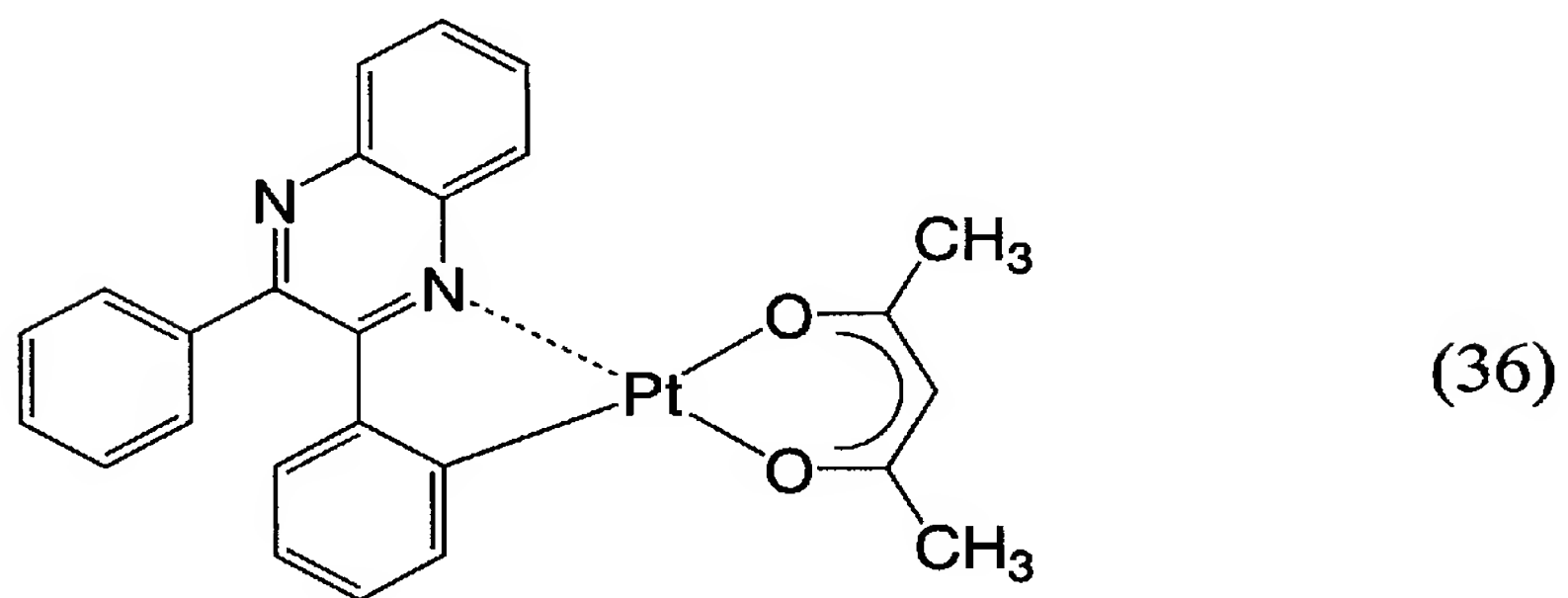
【 0 0 6 5】

【化 2 9】



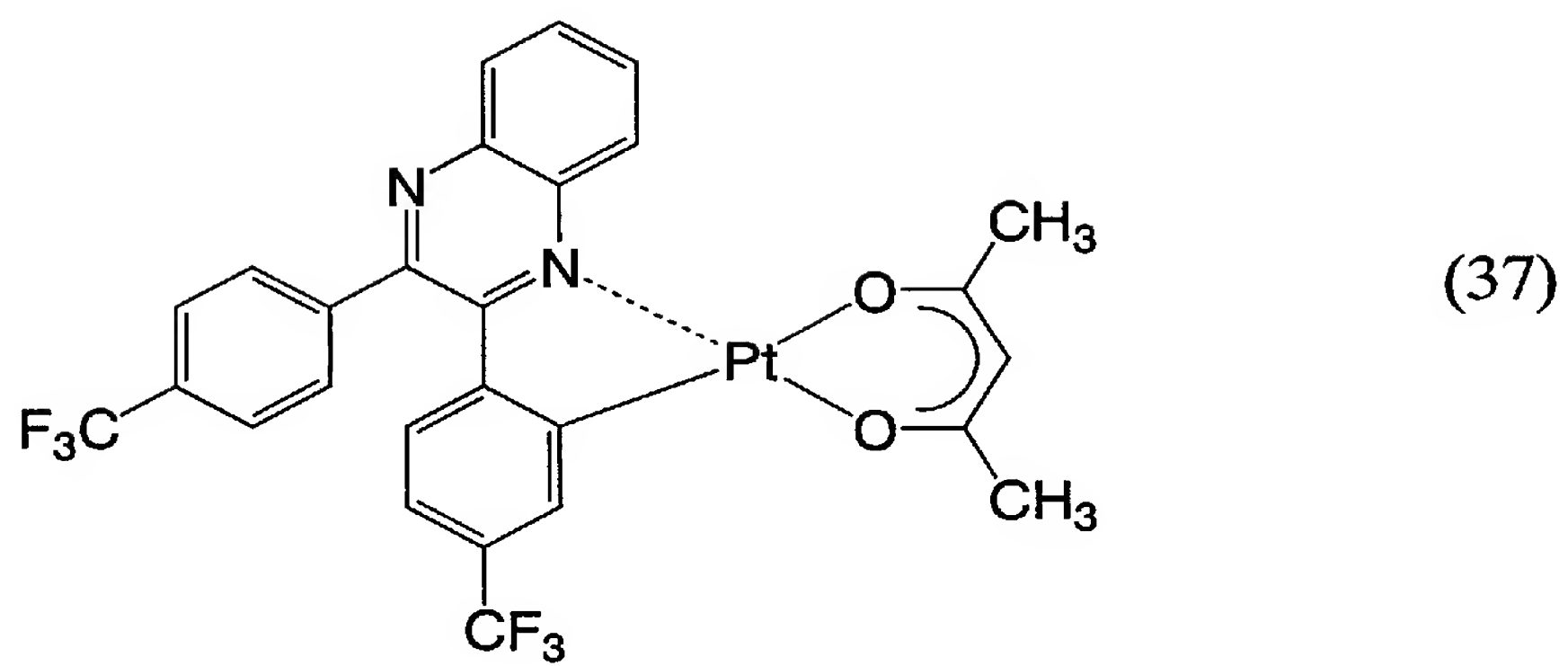
【 0 0 6 6】

【化 3 0】



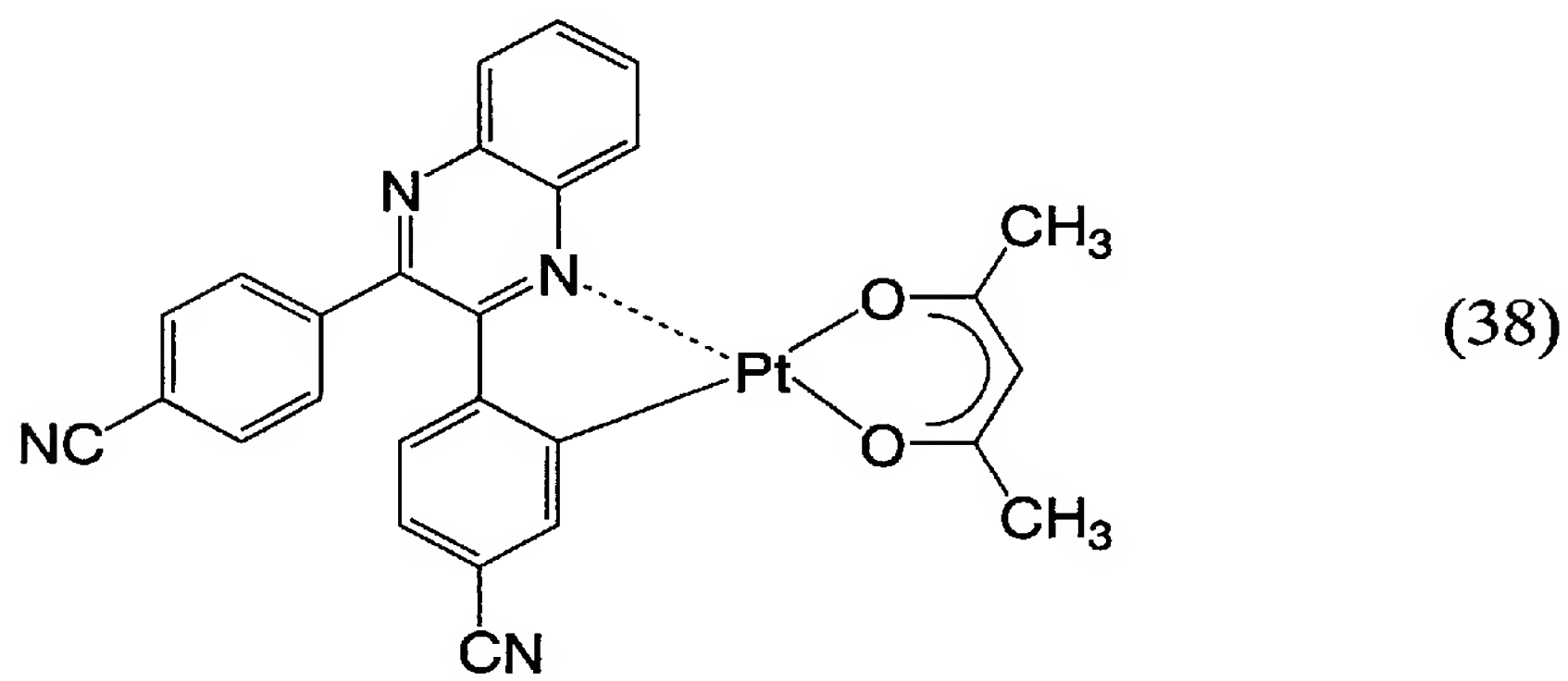
【 0 0 6 7】

【化 3 1】



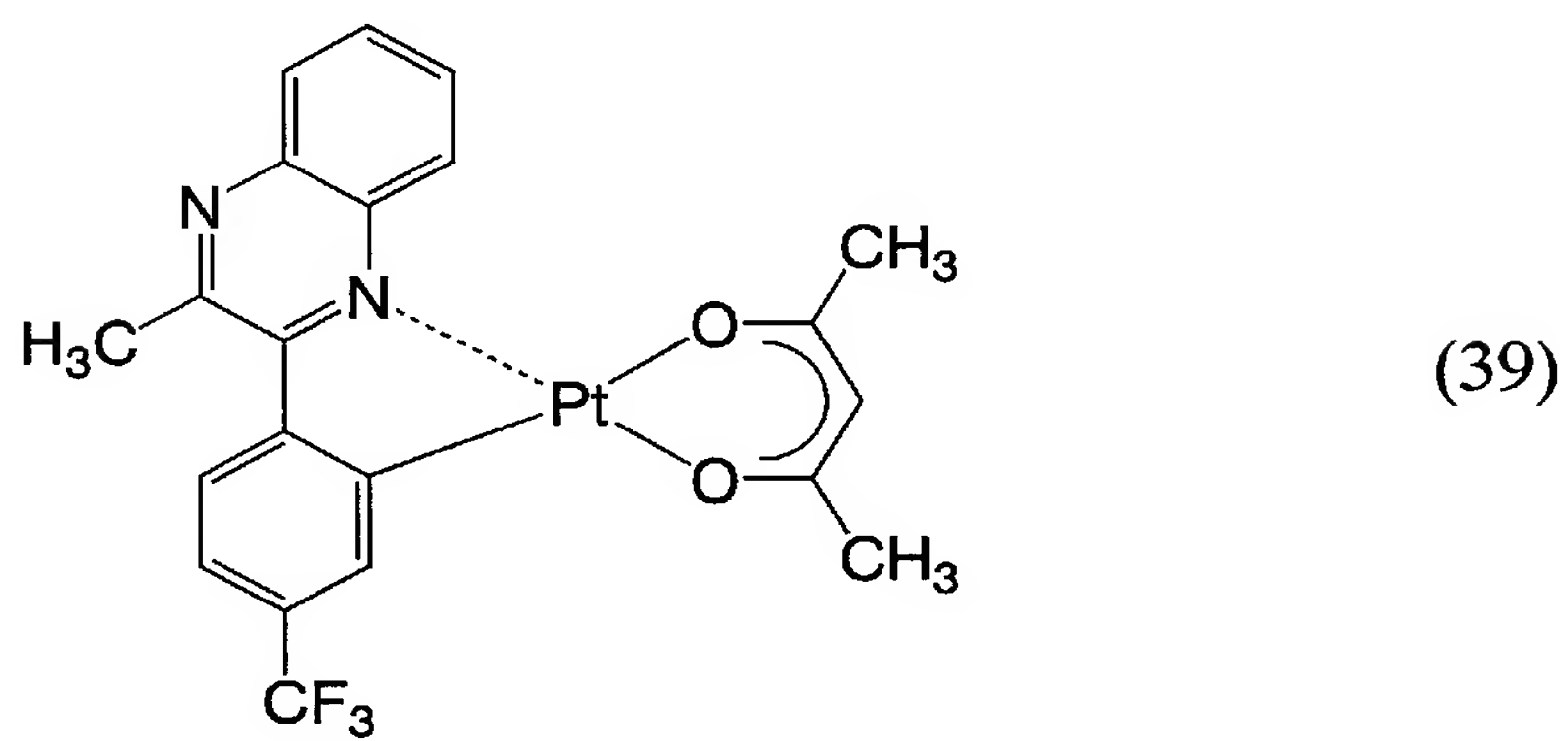
【 0 0 6 8 】

【化 3 2】



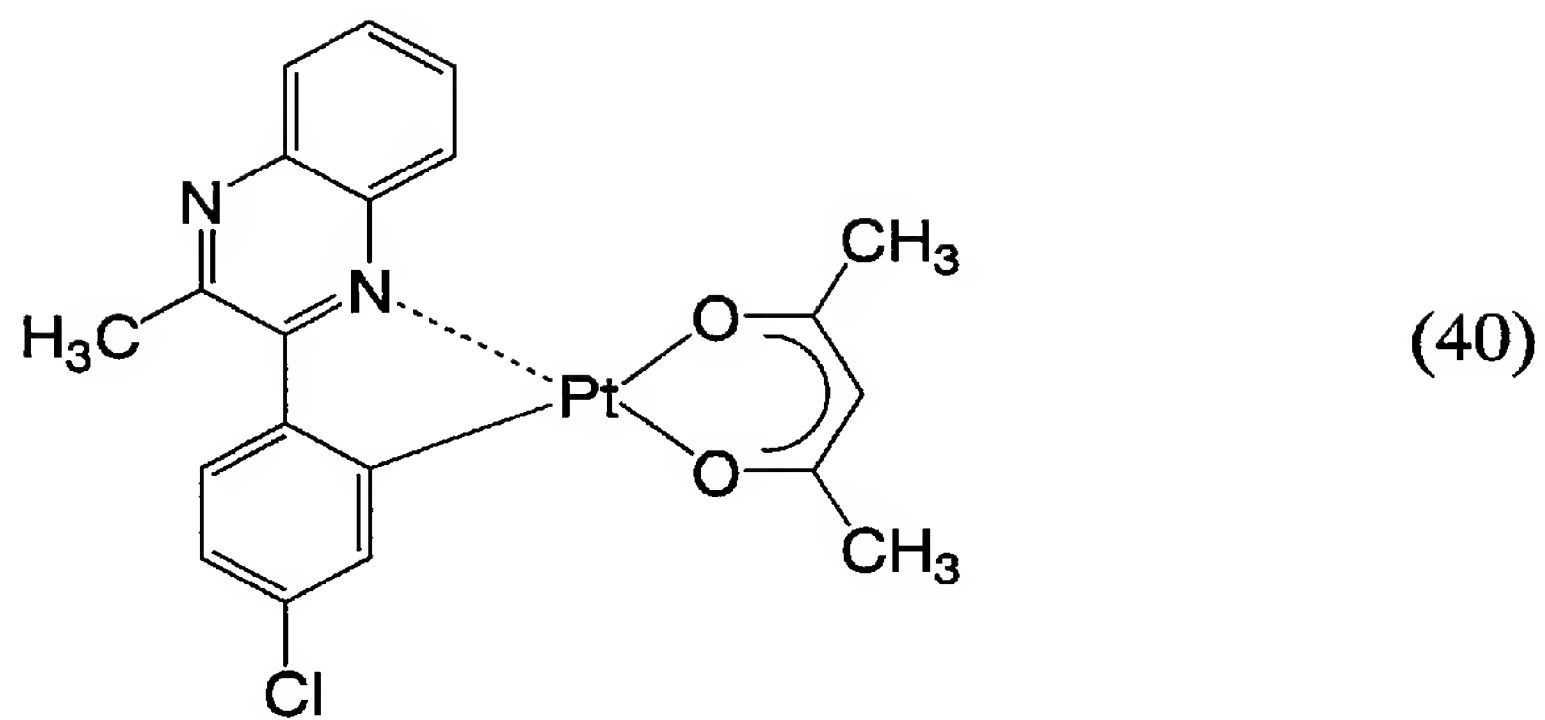
【 0 0 6 9 】

【化 3 3】



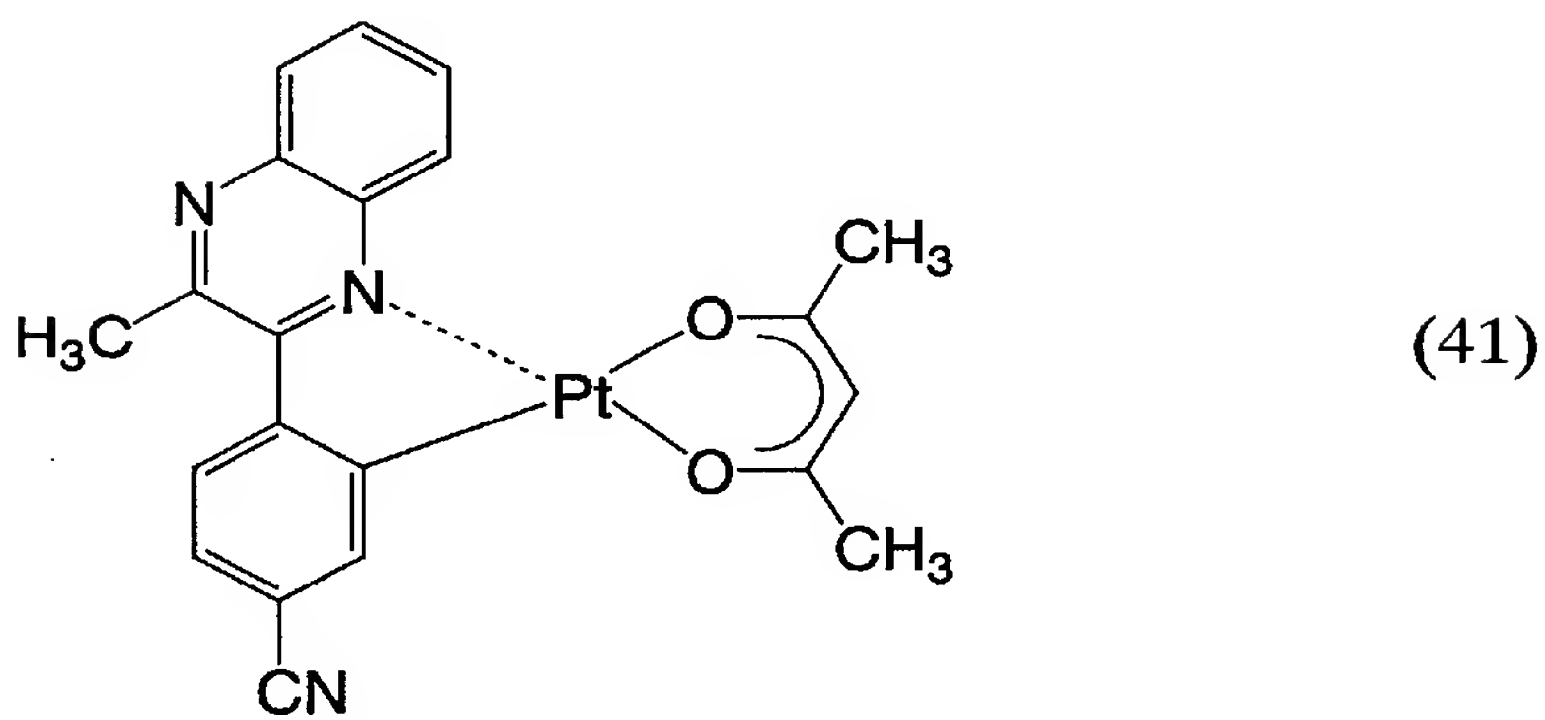
【 0 0 7 0 】

【化 3 4】



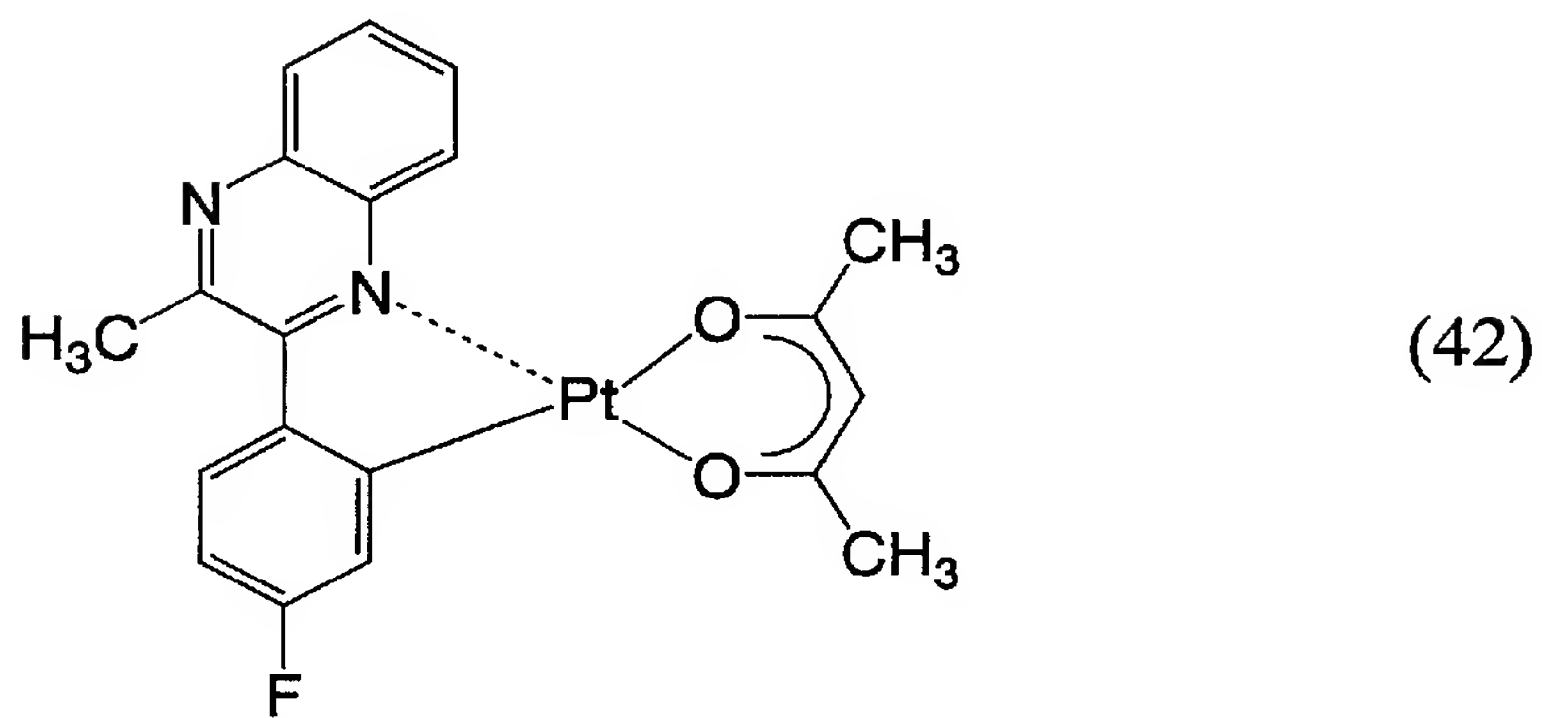
【 0 0 7 1】

【化 3 5】



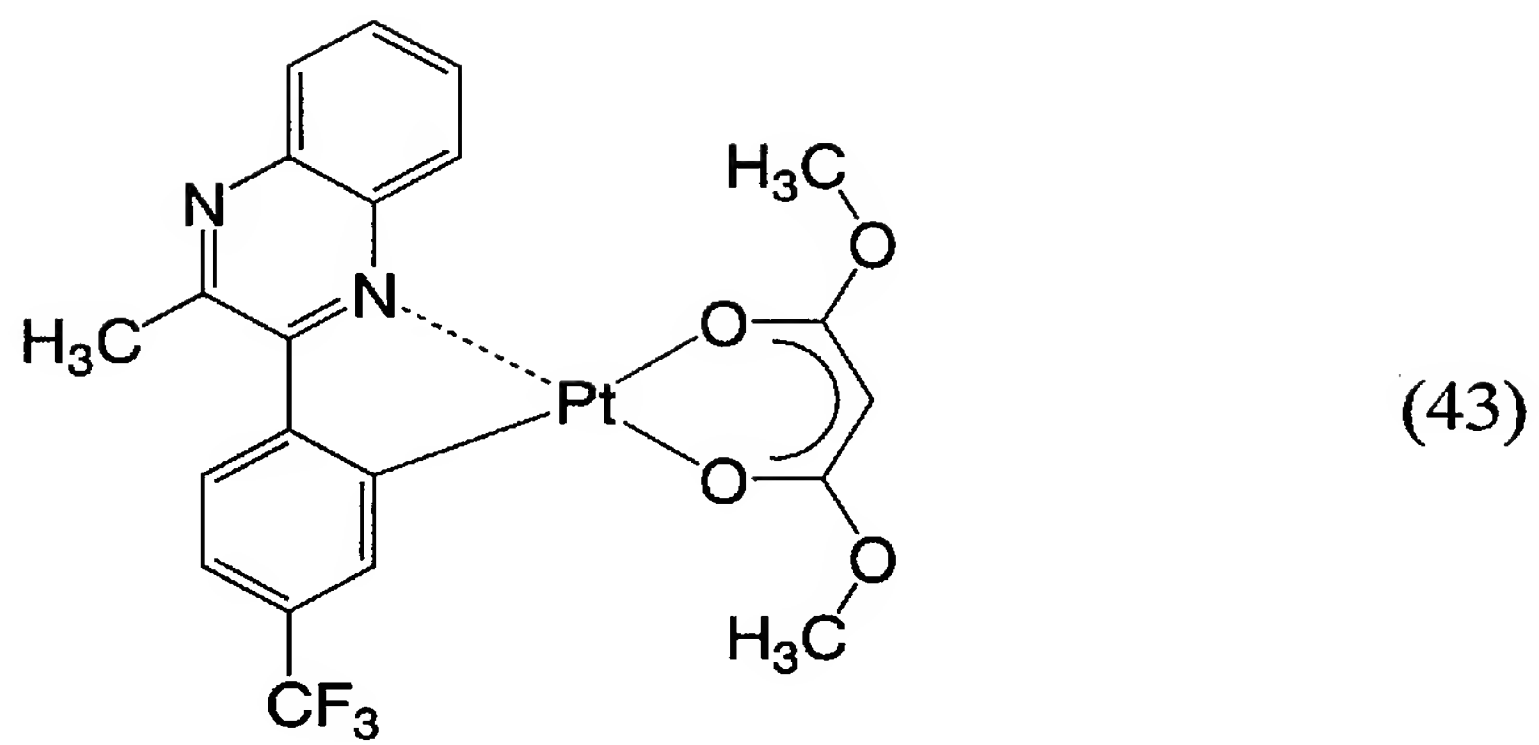
【 0 0 7 2】

【化 3 6】



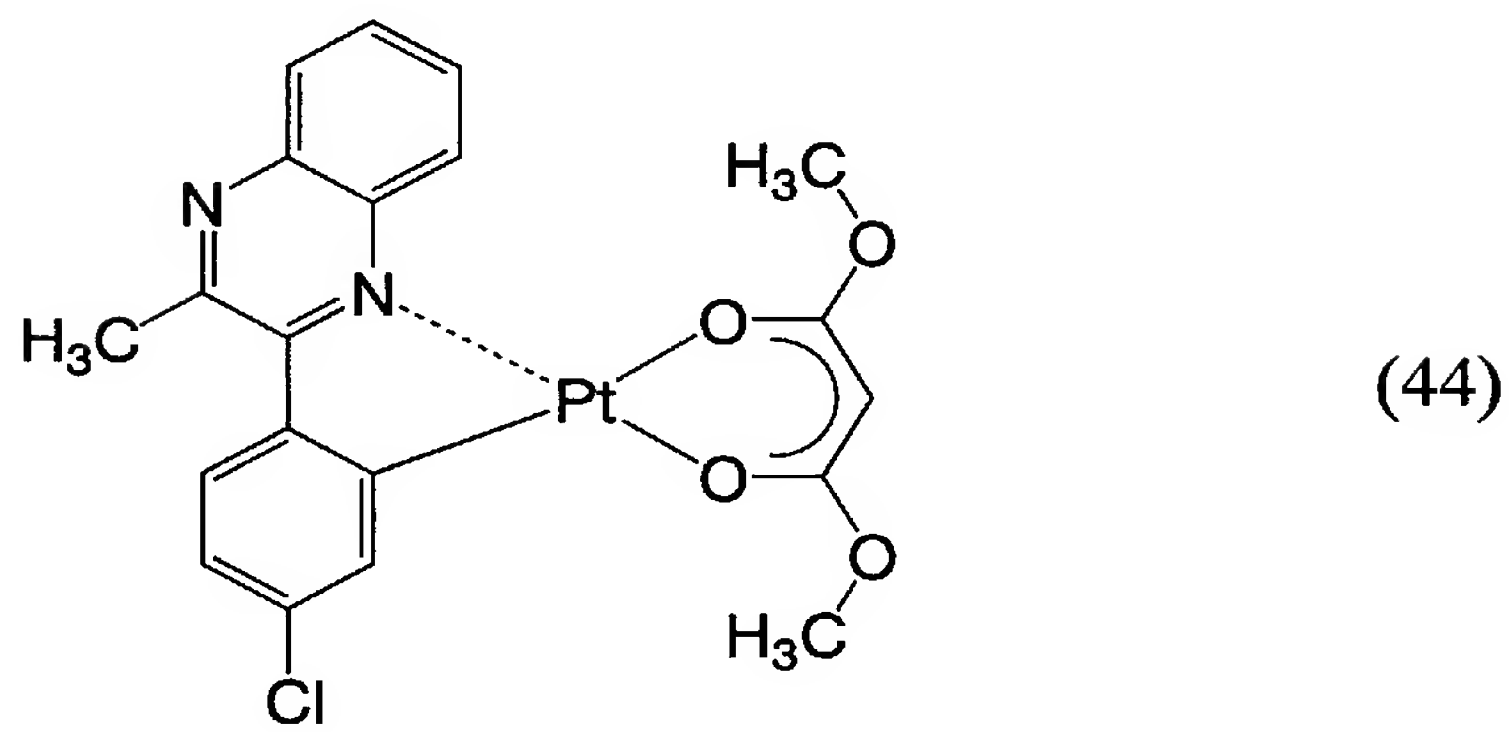
【 0 0 7 3】

【化 3 7】



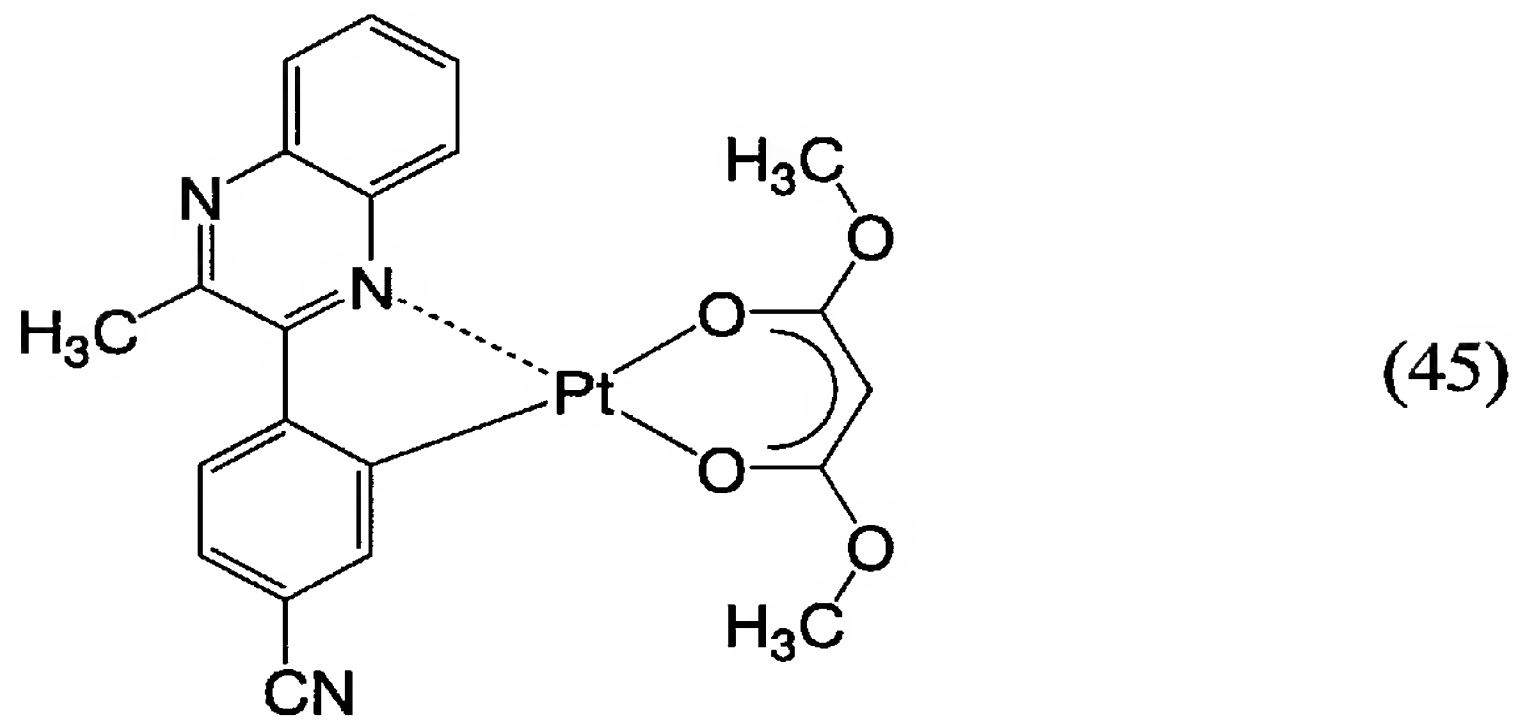
【 0 0 7 4】

【化 3 8】



【 0 0 7 5】

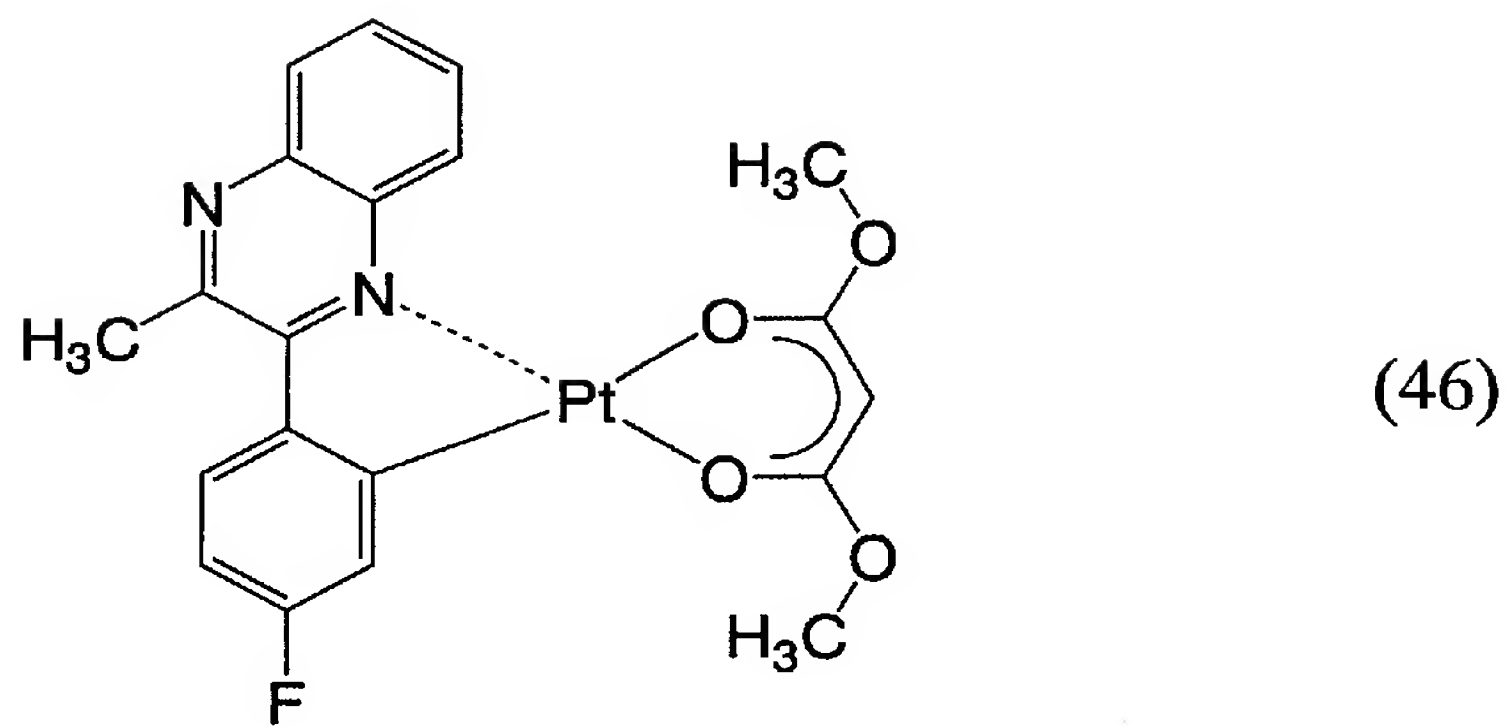
【化 3 9】



【 0 0 7 6】

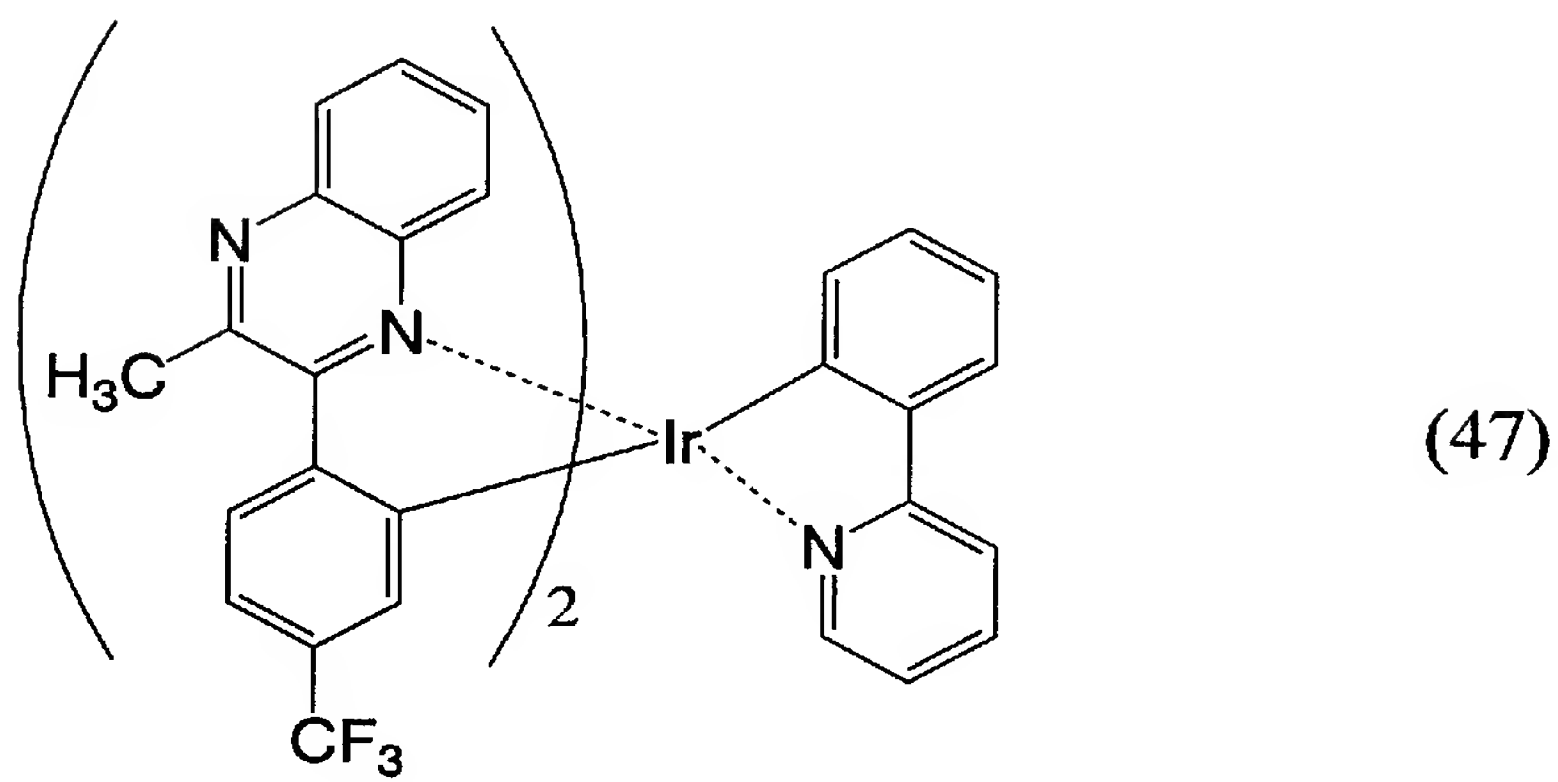


【化 4 0】



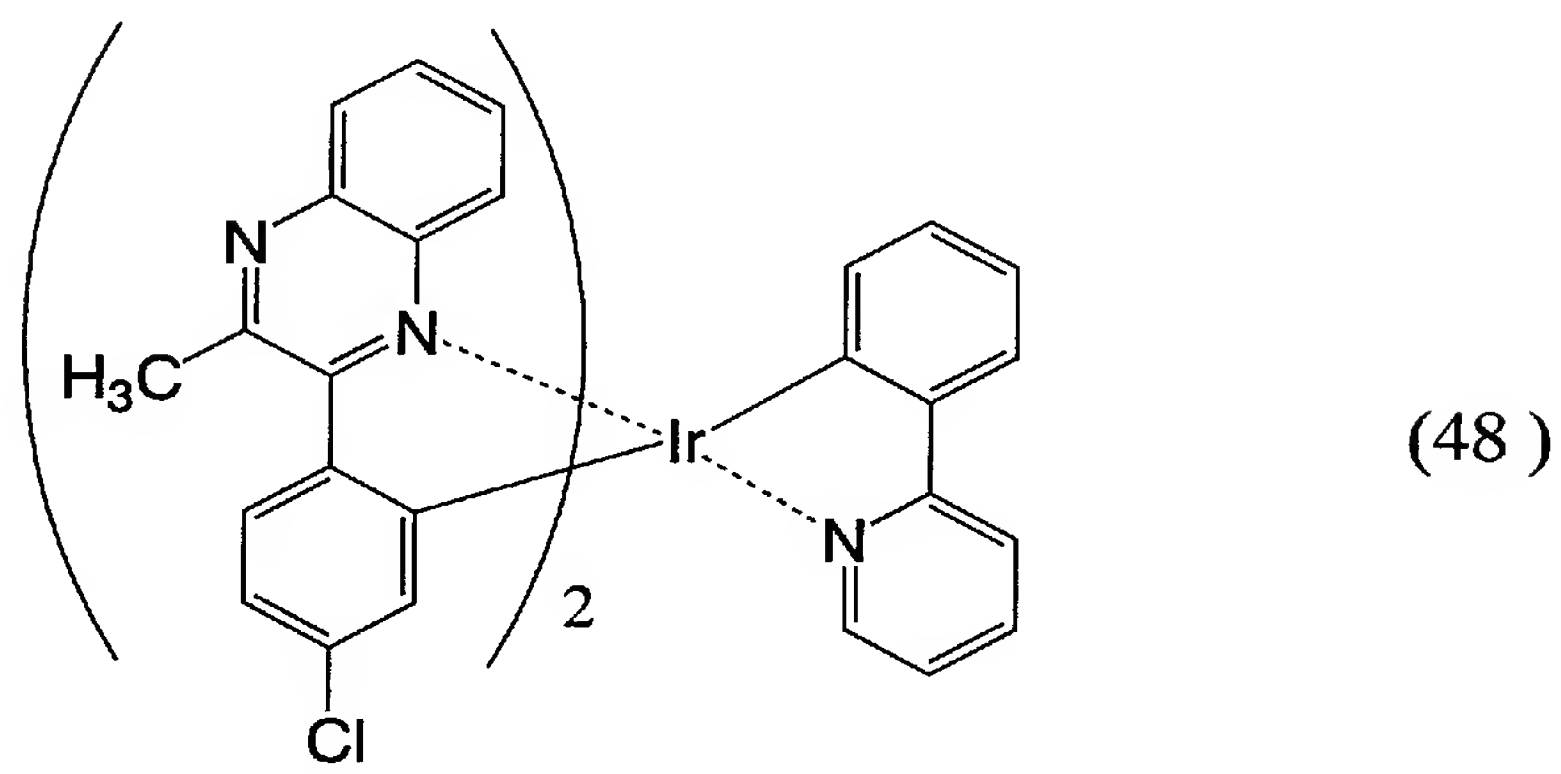
【 0 0 7 7】

【化 4 1】



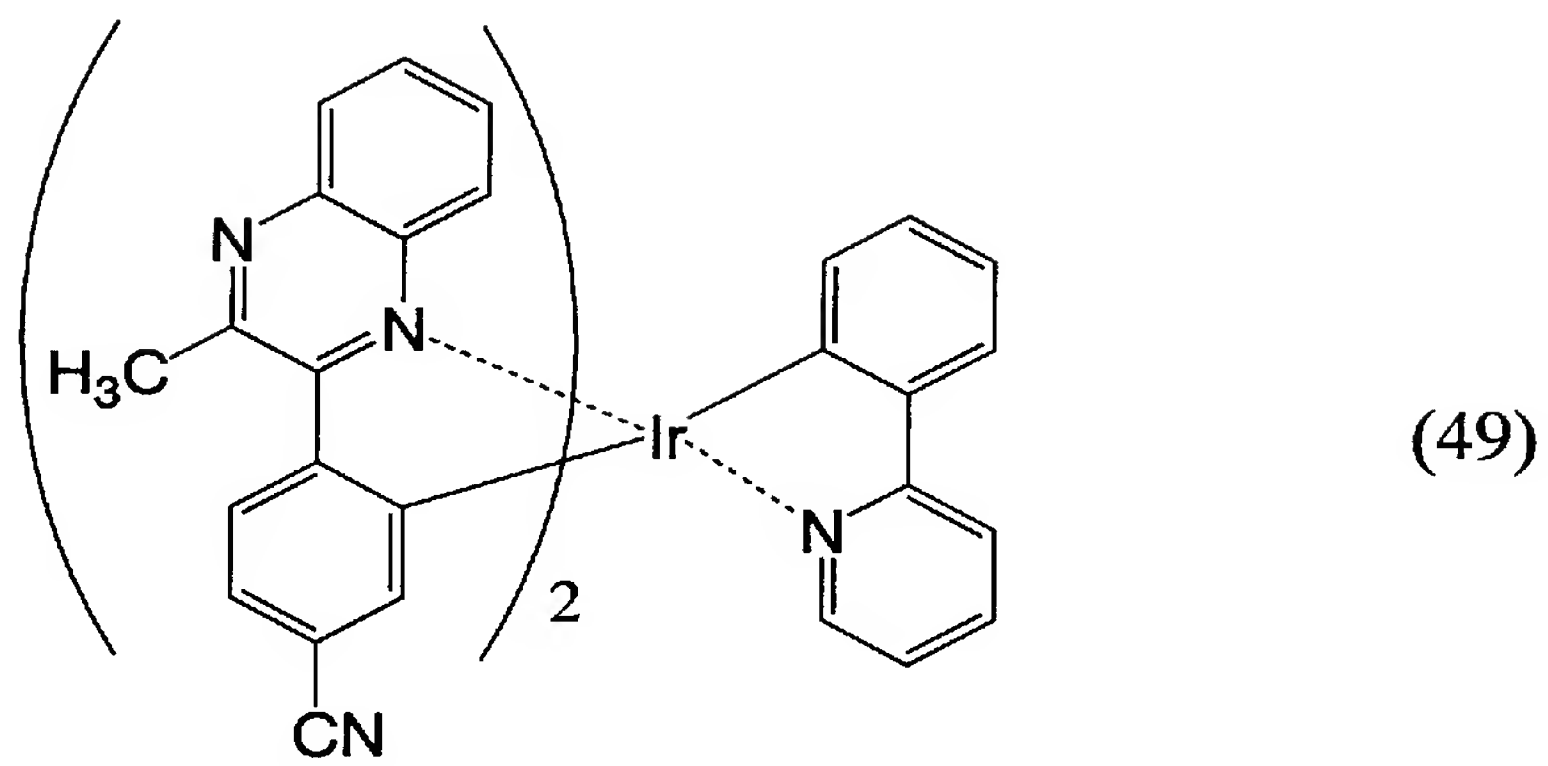
【 0 0 7 8】

【化 4 2】



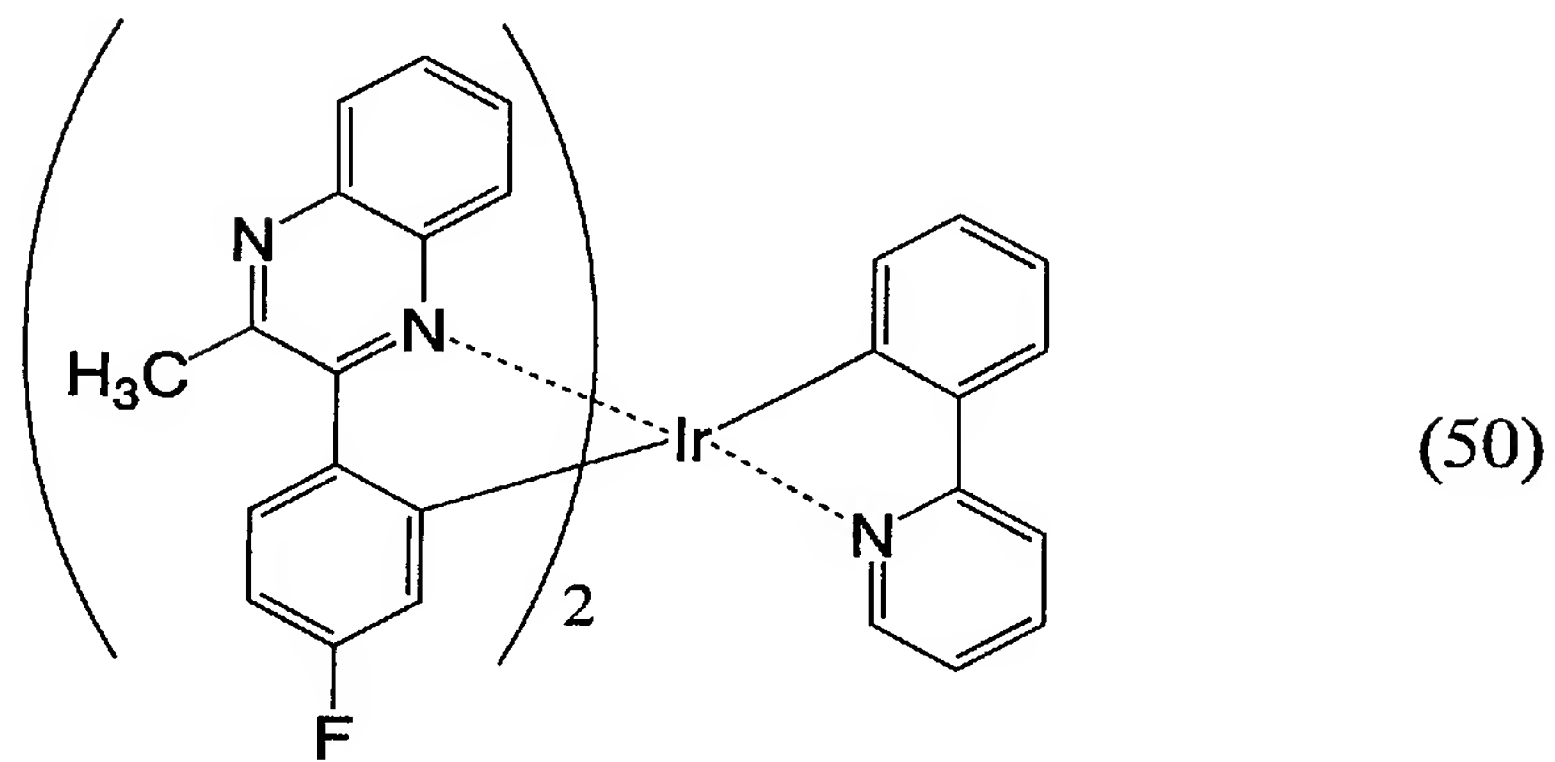
【 0 0 7 9】

【化 4 3】



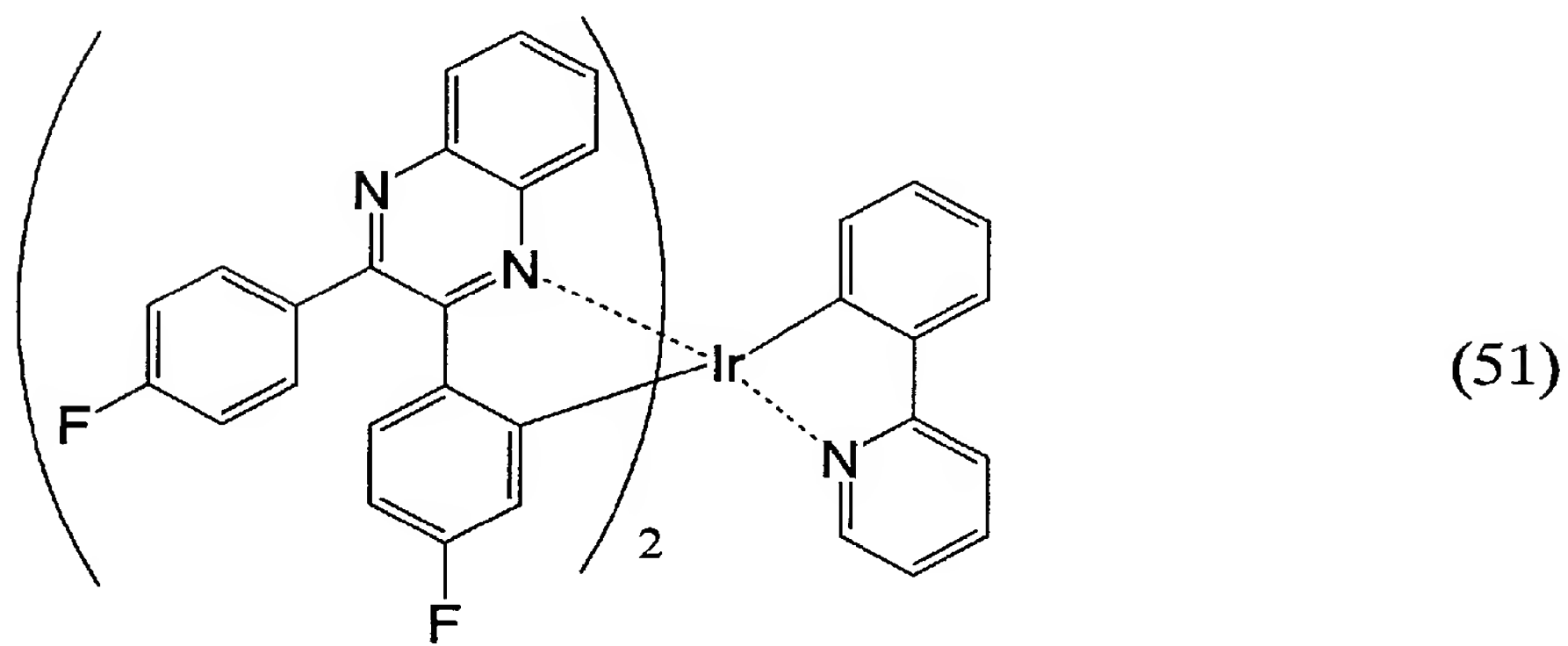
【 0 0 8 0】

【化 4 4】



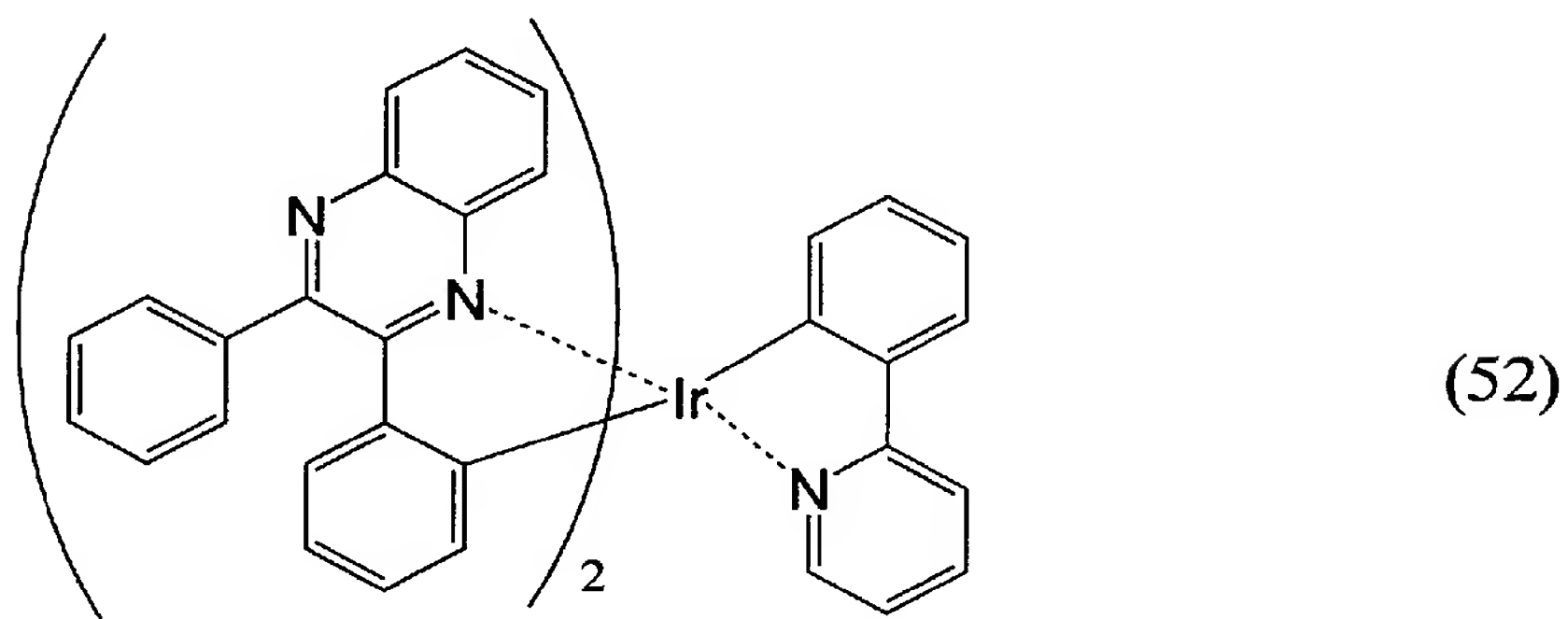
【 0 0 8 1】

【化 4 5】



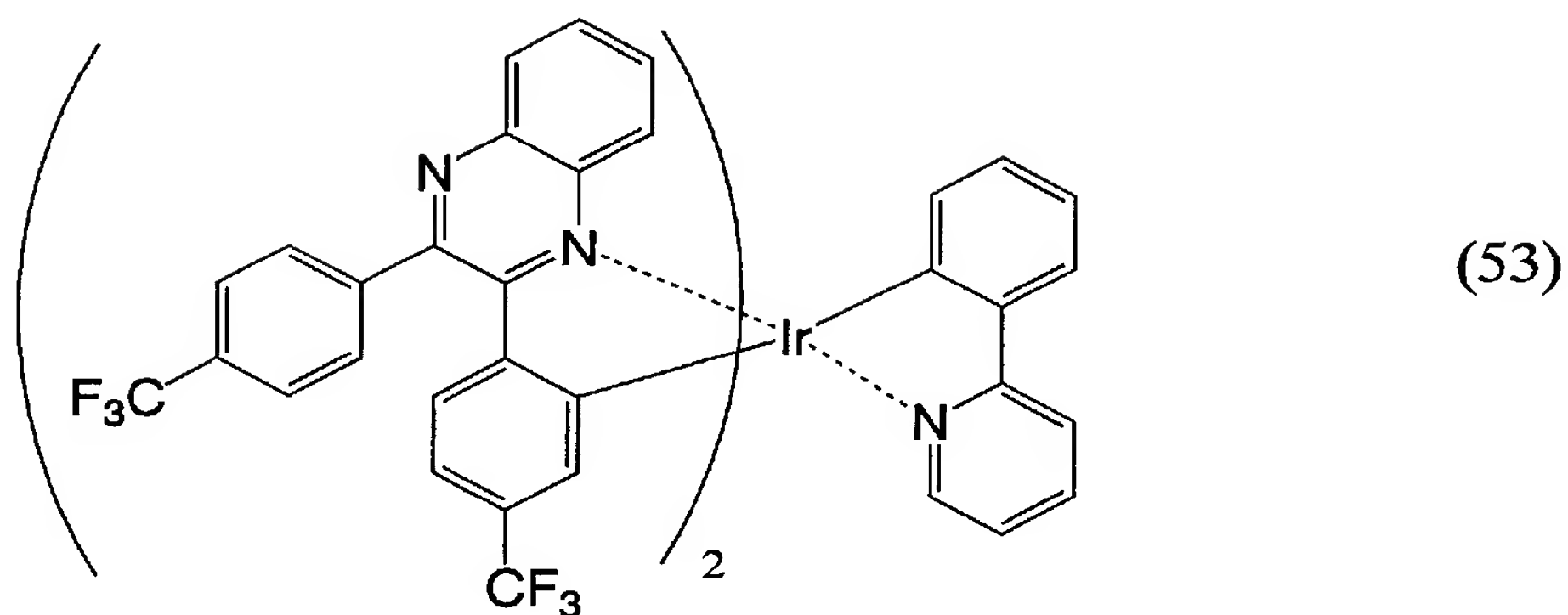
【 0 0 8 2】

【化 4 6】



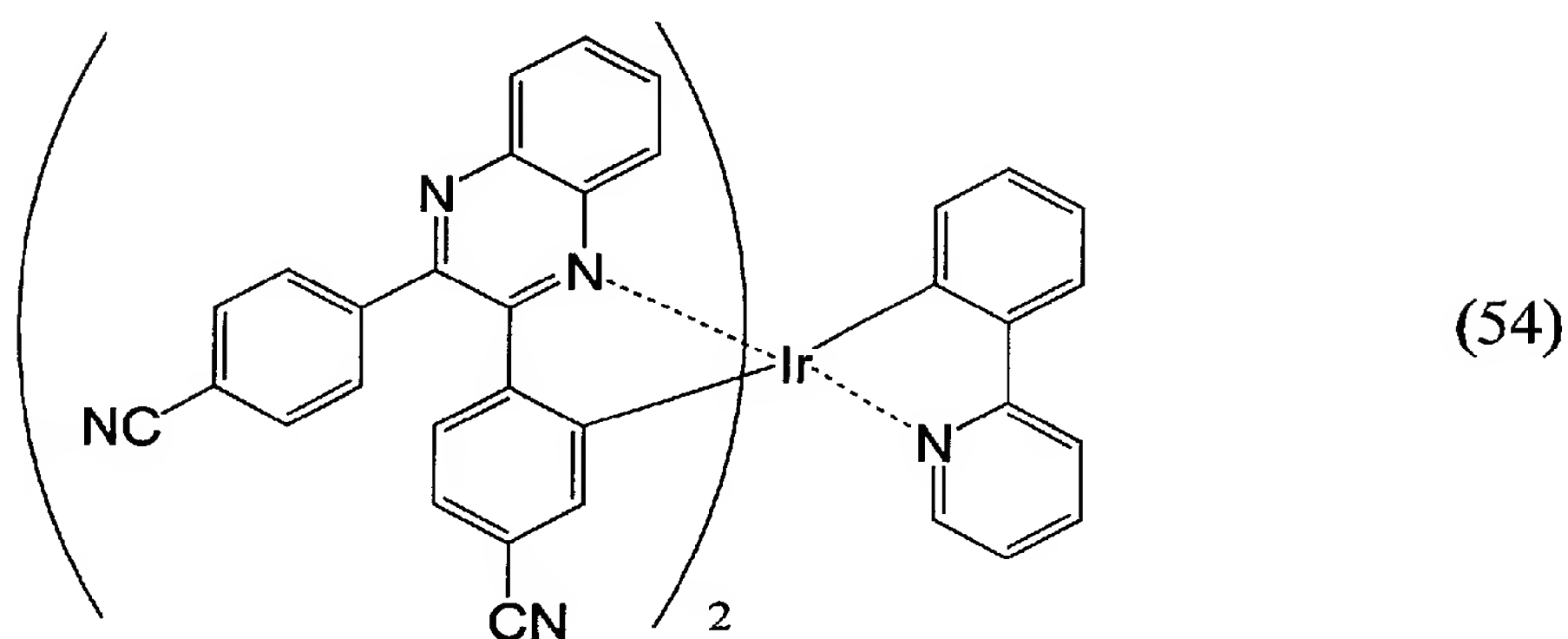
【 0 0 8 3 】

【 化 4 7 】



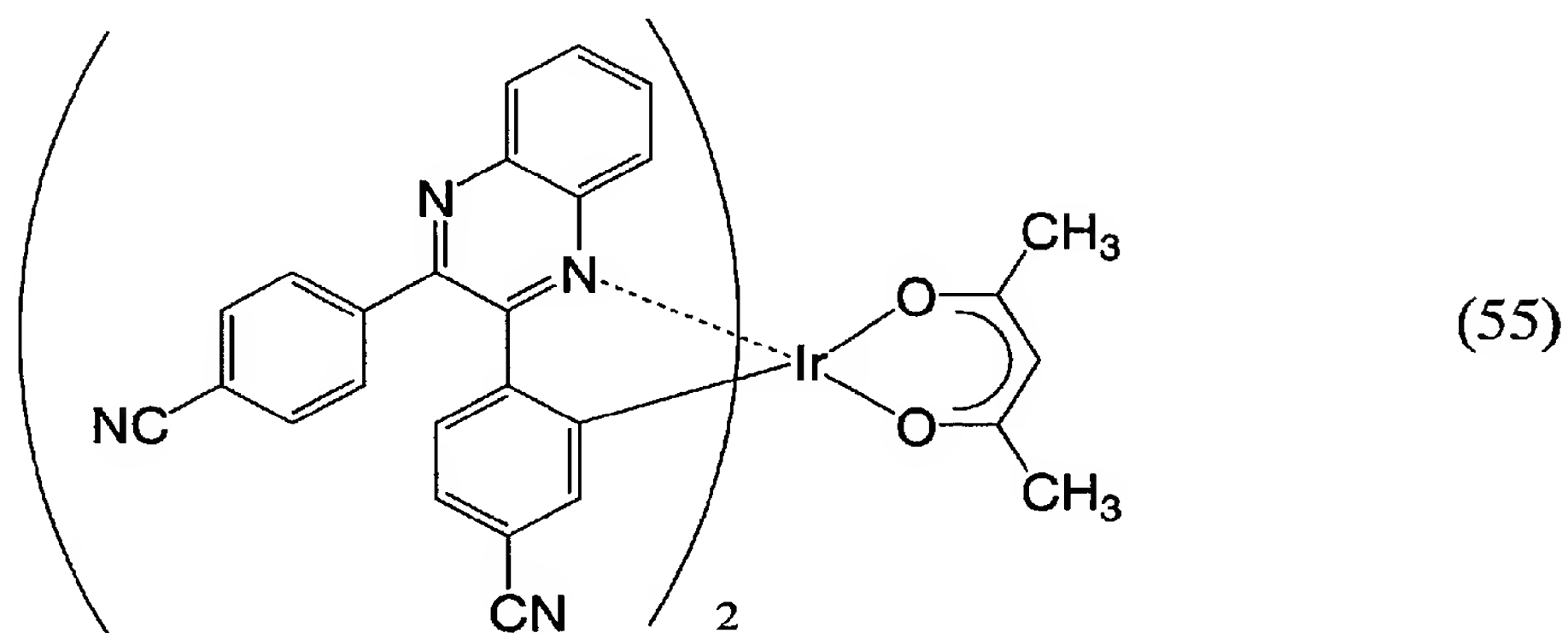
【 0 0 8 4 】

【 化 4 8 】



【 0 0 8 5 】

【 化 4 9 】

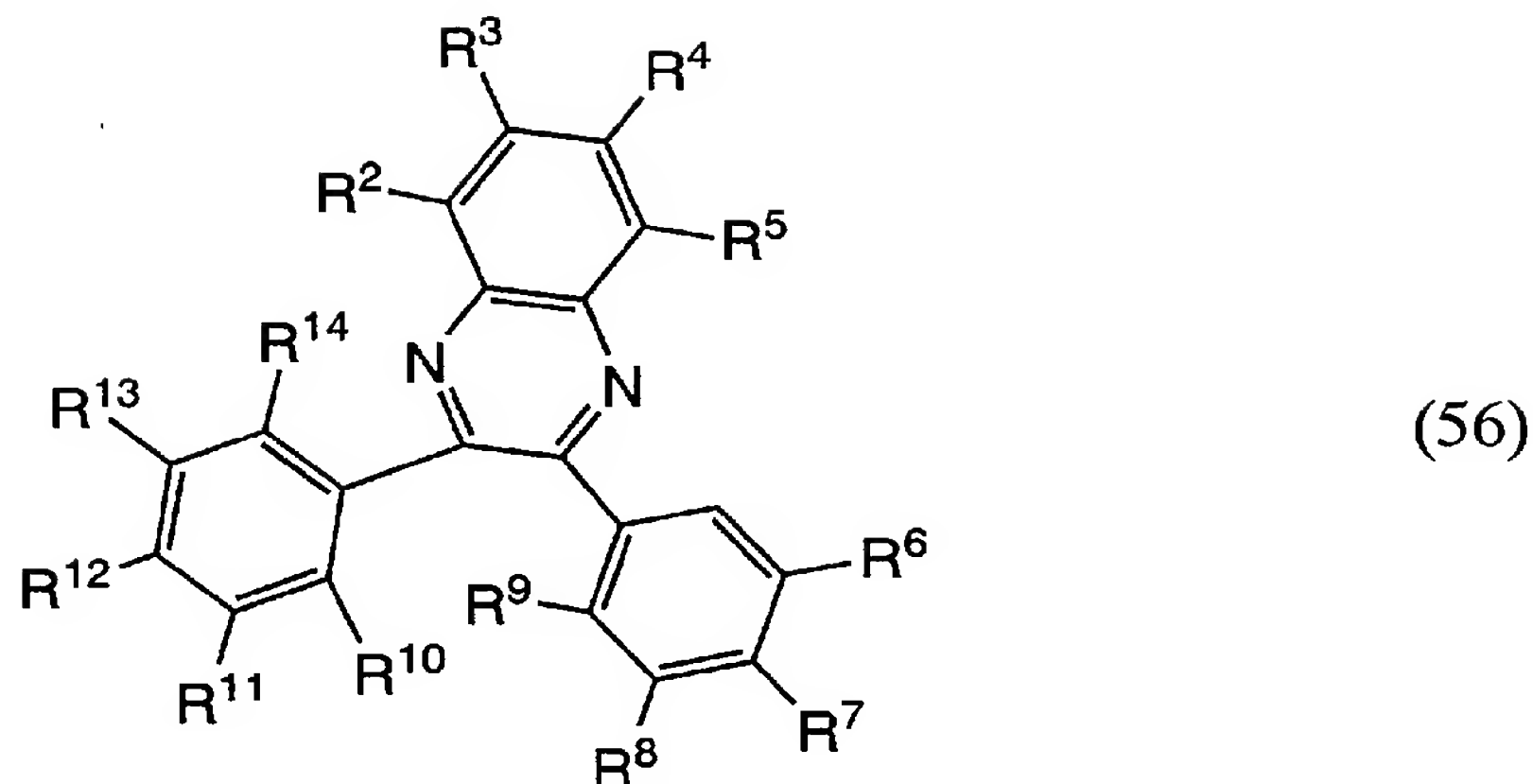


【 0 0 8 6 】

次に、本発明で用いる有機金属錯体の製造方法について説明する。本発明で用いる有機金属錯体、すなわち前記一般式（１）～（８）で表される有機金属錯体は、配位子をオルトメタル化させることによって得ることができる。例えば、下記一般式（５６）で表される配位子を有する有機金属錯体、すなわち前記一般式（３）や（７）で表される有機金属錯体は、下記一般式（５６）で表される配位子をオルトメタル化反応させることにより得られる。以下では、この一般式（５６）で表される配位子を用い、前記一般式（７）で表される有機金属錯体を合成する手法を説明する。

【 0 0 8 7 】

【化50】



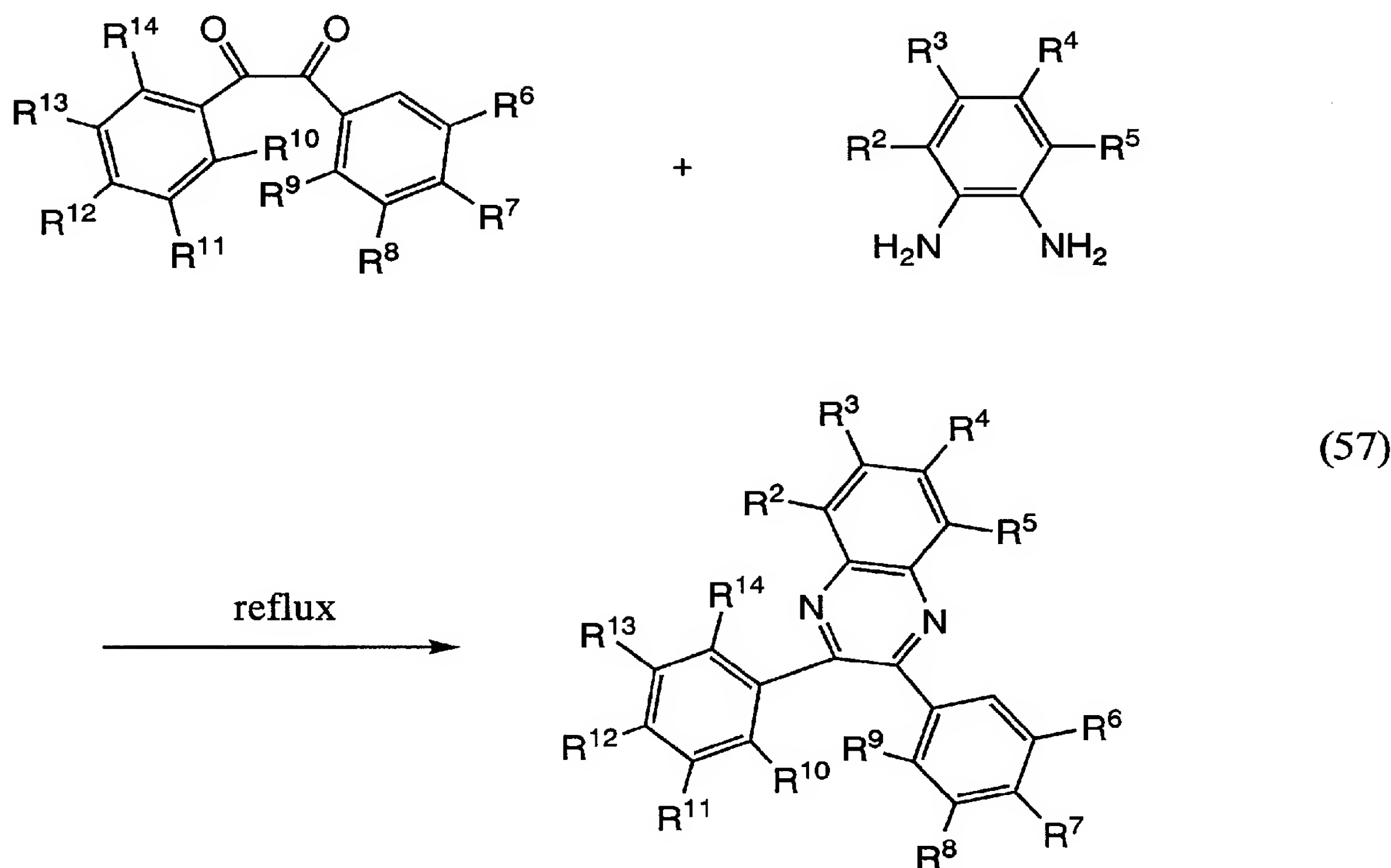
(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。)

【0088】

なお、上記一般式(56)で表される配位子は、例えば、下記合成スキーム(57)で合成することができる。また、本発明で用いる有機金属錯体における他の配位子についても同様の手法で合成できる。

【0089】

【化51】



(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は、水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。)

【0090】

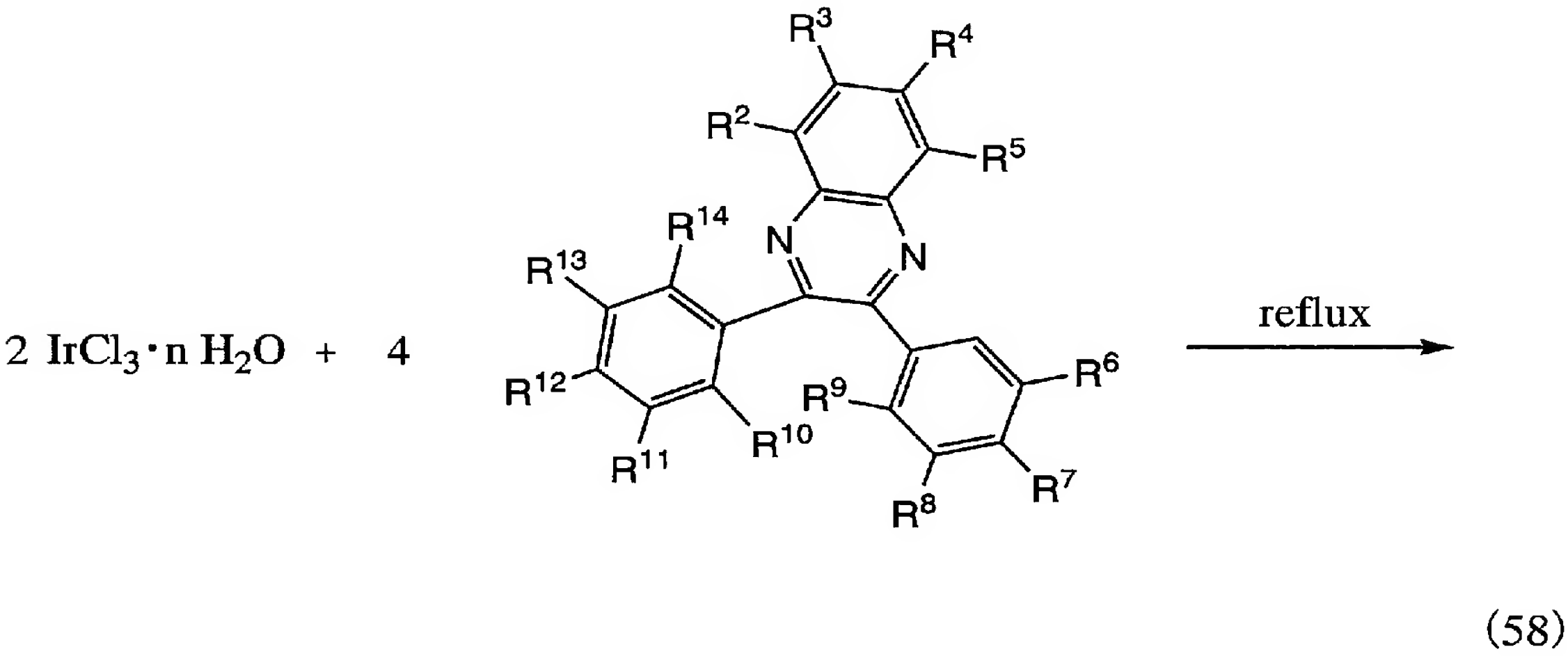
このようにして得られた一般式(56)の配位子を用いて、本発明で用いる有機金属錯体を合成する。この時の反応(オルトメタル化反応)としては、以下のような合成方法を用いればよい。

【0091】

例えば、イリジウムを中心金属として本発明で用いる有機金属錯体を合成する際は、中

心金属原料として塩化イリジウムの水和物を用い、前記一般式（５６）の配位子と混合して窒素雰囲気下にて環流することにより、まず塩素架橋の複核錯体を合成する〔下記合成スキーム（５８）〕。次に、得られた前記複核錯体と配位子Ⅰとを混合して窒素雰囲気下にて環流することにより、塩素架橋を配位子Ⅰで切断し、本発明で用いる有機金属錯体を得る〔下記合成スキーム（５９）〕。

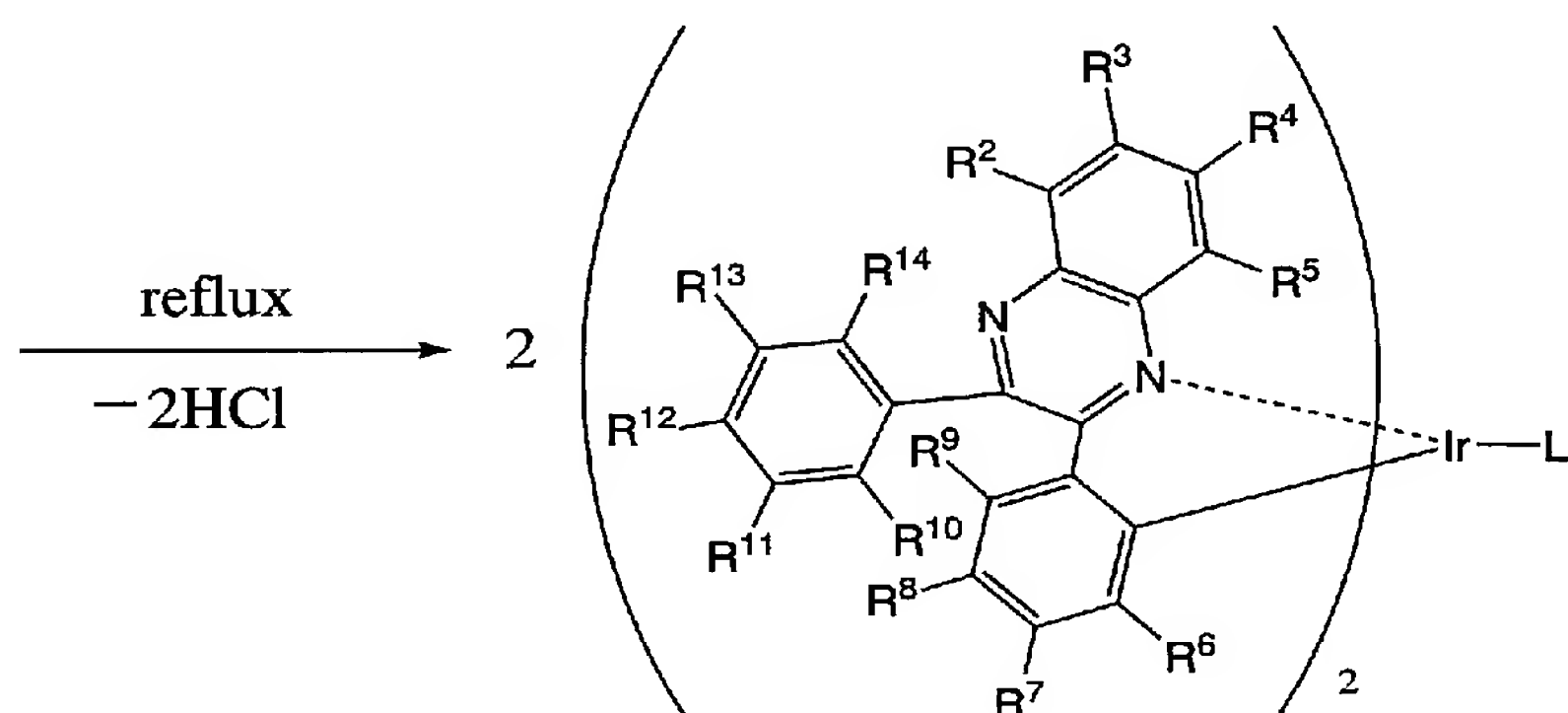
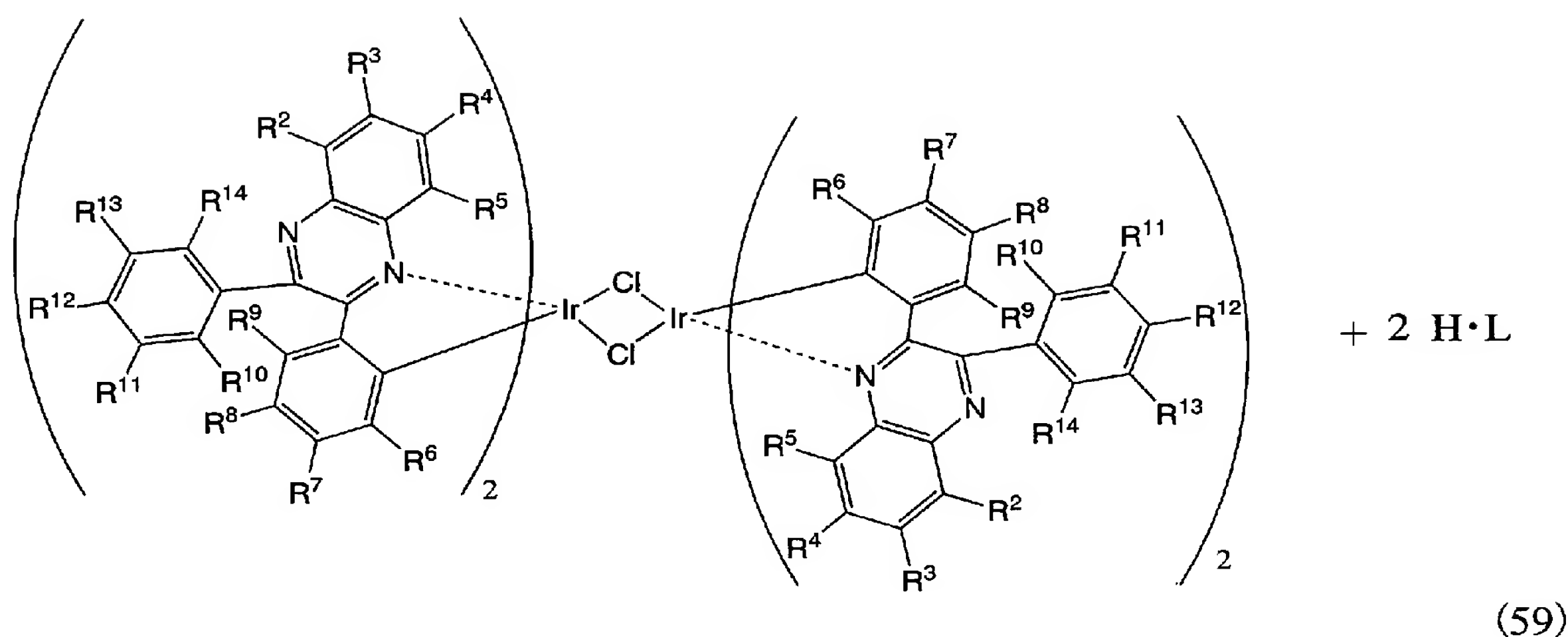
【 ０ ０ ９ ２ 】  
【 化 ５ ２ 】



（式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は、水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。）

【 ０ ０ ９ ３ 】

【化 5 3】



(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は、水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環基のいずれかを表す。)

【0094】

なお、本発明で用いる有機金属錯体の合成方法は、上記に示す合成方法に限定されるものではない。

【0095】

次に、本発明の発光素子について図面に沿って説明する。

【0096】

〈実施の形態1〉

本実施の形態1では、本発明の発光素子について図1を用いて説明する。図1のとおり、基板100上に第1の電極101が形成され、第1の電極101上に発光物質を含む層102が形成され、その上に第2の電極103が形成された構造を有する。なお、ここで基板100に用いる材料としては、従来の発光素子に用いられているものであればよく、例えば、ガラス、石英、透明プラスチック、可撓性基板などからなるものを用いることができる。また、本実施例の形態1における第1の電極101は陽極として機能し、第2の電極103は陰極として機能する。

【0097】

すなわち、第1の電極101は陽極材料で形成され、ここで用いることのできる陽極材料としては、仕事関数の大きい(仕事関数4.0 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO(indium tin oxide)、ITSO(indium tin silicon oxide)、酸化インジウムに2~20〔%〕の酸化亜鉛(ZnO)を混合したIZO(indium zinc oxide)の他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(P

d)、または金属材料の窒化物(TiN)等を用いることができる。

#### 【0098】

一方、第2の電極103の形成に用いられる陰極材料としては、仕事関数の小さい(仕事関数3.8eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陰極材料の具体例としては、元素周期律の1族または2族に属する元素、すなわちLiやCs等のアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金(Mg:Ag、Al:Li)や化合物(LiF、CsF、CaF<sub>2</sub>)の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO等の金属(合金を含む)との積層により形成することもできる。

#### 【0099】

なお、上述した陽極材料および陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ第1の電極101および第2の電極103を形成する。膜厚は、10～500nmとするのが好ましい。最後にSiN等の無機材料やテフロン(登録商標)、スチレンポリマー等の有機材料からなる保護層(バリア層)を形成する。バリア層は、透明であっても不透明であってもよく、上記無機材料または有機材料は、蒸着法、スパッタリング法等により形成する。

#### 【0100】

また、本発明の発光素子において、発光層におけるキャリアの再結合により生じる光は、第1の電極101または第2の電極103の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、第1の電極101から光を出射させる場合には、第1の電極101を透光性の材料で形成することとし、第2の電極103側から光を出射させる場合には、第2の電極103を透光性の材料で形成することとする。また、発光物質を含む層102は複数の層を積層することにより形成されるが、本実施の形態1では、ホール注入層111、ホール輸送層112、発光層113、ホールブロッキング層114、および電子輸送層115を順に積層して形成される。

#### 【0101】

発光物質を含む層102において、ホール注入層111は、第1の電極101と接して設けられる。また、ホール注入層111は、第1の電極101からホールを受け取ることができる材料を用いて形成することが好ましい。さらに、ホール注入層111と接し、ホール注入層111よりも第2の電極103側に設けられている層へホールを注入できる材料を用いて形成することが好ましい。具体的には、フタロシアニン系の化合物を用いて形成することが好ましい。フタロシアニン系の化合物としては、例えば、フタロシアニン(略称: H<sub>2</sub>-Pcと示す)、銅フタロシアニン(略称: Cu-Pcと示す)などが挙げられる。

#### 【0102】

また、4,4'-ビス〔N-(4-(N,N-ジメトリルアミノ)フェニル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(略称: DNTPDと示す)や4,4',4'''-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン(略称: MTDA TAと示す)等の芳香族アミン系の化合物を用いることもできる。また、モリブデン酸化物(MoO<sub>x</sub>)やバナジウム酸化物(VO<sub>x</sub>)等の導電性無機化合物(半導体を含む)を用いることができる。さらに、それら導電性無機化合物と上記または下記に示すような芳香族アミン系の化合物との混合物を用いることができる。この混合物は共蒸着などの手法により形成することができる。

#### 【0103】

ホール輸送層112は、ホールを輸送することのできる材料を用いて形成することが好ましい。具体的には、芳香族アミン系(すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの)の化合物を用いて形成することが好ましく、例えば、4,4'-ビス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕-ビフェニル(略称: TP Dと示す)、4,4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕-ビフェニル(略称: α-NP Dと示す)の他、上述したMTDA TAや4,4',4'''-トリス(N,N-ジフェニル



ーアミノ)ートリフェニルアミン(略称:TDATAと示す)などのスターバースト型芳香族アミン化合物を用いて形成することが好ましい。また、モリブデン酸化物( $\text{MoO}_x$ )やバナジウム酸化物( $\text{VO}_x$ )等の導電性無機化合物(半導体を含む)と、上記のような芳香族アミン系の化合物との混合物を用いることができる。この混合物は共蒸着などの手法により形成することができる。

#### 【0104】

発光層113は、前記一般式(1)～(4)で表される部分構造を有する有機金属錯体および前記一般式(5)～(8)で表される有機金属錯体の中の少なくとも一つの有機金属錯体と、ホスト材料とを共蒸着することにより形成することが好ましい。ホスト材料としては、前記一般式(1)～(4)で表される部分構造を有する有機金属錯体および前記一般式(5)～(8)で表される有機金属錯体の中から選ばれる少なくとも一つの有機金属錯体よりも、エネルギーギャップ( $E_g$ )が大きい物質を用いることが好ましい。

#### 【0105】

また、特に、ホスト材料としては、エネルギーギャップが大きく、さらに、前記一般式(1)～(4)で表される部分構造を有する有機金属錯体および前記一般式(5)～(8)で表される有機金属錯体の中から選ばれる少なくとも一つの有機金属錯体よりも、イオン化ポテンシャル( $I_p$ )が大きく、且つ電子親和力( $E_A$ )が小さい物質を用いることが好ましい。その例としては、4,4-ビス(N-カルバゾル)ビフェニル(略称:CBP)、4,4',4''-トリス(N-カルバゾル)トリフェニルアミン(略称:TCDA)、1,3,5-トリス〔4-(N-カルバゾリル)フェニル〕ベンゼン(略称:TCBPB)などが挙げられる。また、ホスト材料は、ホールまたは電子のいずれか一つまたは両方のキャリアを輸送することのできる物質、具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリア移動度を有する物質からなることが、より好ましい。これにより、駆動電圧を低減でき、また素子の信頼性を向上させることができる。

#### 【0106】

ホスト材料として用いることのできる物質の具体例としては、 $\alpha$ -NPDAやトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Alq<sub>3</sub>)が挙げられる。なお、 $\alpha$ -NPDAにおけるホールの移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Alq<sub>3</sub>)における電子の移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。このように、ホールまたは電子のいずれか一つまたは両方のキャリアの移動度は $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。但し、ホスト材料は $\alpha$ -NPDAやAlq<sub>3</sub>に限定されるものではなく、上述したTPD等の芳香族アミン化合物や、トリス(8-キノリノラト)ガリウム(略称:Ga<sub>3</sub>)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Almq<sub>3</sub>)等の金属錯体等もホスト材料として用いることができる。これらAlq<sub>3</sub>、Ga<sub>3</sub>、Almq<sub>3</sub>は電子輸送性の金属錯体の具体例に相当している。

#### 【0107】

発光層113を以上のような構成とすることで、発光層113中においてホールや電子が容易に輸送されるのみならず、それらホールや電子は発光層を通過することなく前記の有機金属錯体に効率的にトラップされ、発光に至る。従って、発光層中をホールや電子が通り抜け難く、また励起子生成が効率的になり、発光効率の低下(すなわち輝度の劣化)が少ない安定なデバイスを構築することができる。

#### 【0108】

前掲構造式(16)～(55)で表される有機金属錯体は、有機-金属結合によってホールを受け取りやすくなっていることに加え、キノキサリン骨格によって電子をも受け取りやすくなっているため、効果的にキャリアをトラップできるという利点がある。

#### 【0109】

なお、構造式(16)～(55)で表される有機金属錯体の中でも、特に(16)や(18)のように、フルオロ基やトリフルオロメチル基を有する有機金属錯体を用いて発光層113を形成することが好ましい。これによって、ホスト材料の選択性が広がる。また特に、電子に対する親和性が高くなり、さらに効果的に電子をトラップすることができる。

という利点がある。

#### 【0110】

ホールブロッキング層114は、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称:BA1qと示す)、1,3-ビス〔5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル〕ベンゼン(略称:OXD-7と示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(略称:TAZと示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(略称:p-EtTAZと示す)、バソフェナントロリン(略称:BPhe nと示す)、バソキュープロイン(略称:BCPと示す)等のイオン化ポテンシャルの大きい材料を用いて形成することが好ましく、発光層113のイオン化ポテンシャルよりも0.3eV以上大きい材料を用いて形成することが、より好ましい。これによって、第1の電極101側から発光物質を含む層に注入されたホールが陰極として機能する電極側へ流れていくのを阻止できる。また、光のエネルギーが電子輸送層の方にエネルギー移動してしまうのを防ぐことができる。

#### 【0111】

電子輸送層115は、陰極として機能する電極側から発光物質を含む層に注入された電子を発光層の方へ輸送できる材料を用いて形成することが好ましい。また、発光層を形成している材料よりもイオン化ポテンシャルが大きい材料を用いて形成することが好ましいが、本形態のようにホールブロッキング層を設ける場合は、必ずしも発光層を形成している材料よりもイオン化ポテンシャルが大きい材料を用いなくてもよい。

#### 【0112】

このような材料の具体例としては、Alq<sub>3</sub>、Ga q<sub>3</sub>、Almq<sub>3</sub>、ビス(10-ヒドロキシベンゾ〔h〕-キノリナト)ベリリウム(略称:BeBq<sub>2</sub>と示す)などのキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体や、前述のBA1qが挙げられる。このほか、ビス〔2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト〕亜鉛(略称:Zn(BOX)<sub>2</sub>と示す)、ビス〔2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト〕亜鉛(略称:Zn(BTZ)<sub>2</sub>と示す)などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体等も電子輸送層115を形成する材料として用いることができる。また、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:PB Dと示す)や、前述のOXD-7、TAZ、p-EtTAZ、BPhe n、BCPの他、チタン酸化物等の無機物を用いてもよい。

#### 【0113】

以上に説明した本発明の発光素子は、発光時間の経過に伴った発光輝度の減少が少なく、良好な素子寿命を示すものである。

#### 【0114】

##### 〈実施の形態2〉

本発明の発光素子について図2を用いて説明する。

図2に示す発光素子は、基板200上に陰極として機能する第1の電極201を有し、第1の電極201上に発光物質を含む層202を有し、発光物質を含む層202上に陽極として機能する第2の電極203を有する。発光物質を含む層202は、図2に示すように、電子輸送層211、ホールブロッキング層212、発光層213、ホール輸送層214およびホール注入層215とが順に積層してなり、発光層216を中心として第1の電極201側に電子輸送層211が、第2の電極203側にホール注入層214がそれぞれ設けられている。

#### 【0115】

電子輸送層211、ホールブロッキング層212、発光層213、ホール輸送層214およびホール注入層215とは、それぞれ実施の形態1で説明した電子輸送層、ホールブロッキング層、発光層、ホール輸送層およびホール注入層と同様の材料を用い、蒸着法等を用いて形成すればよい。このように、陰極として機能する電極が基板側に設けられて

いるような発光素子であってもよい。なお、本発明の発光素子において、発光物質を含む層 2 0 2 におけるキャリアの再結合により生じる光は、第 1 の電極 2 0 1 または第 2 の電極 2 0 3 の一方、または両方から外部に出射される。

#### 【 0 1 1 6 】

以上に説明した本発明の発光素子は、発光時間の経過に伴った発光輝度の減少が少なく、良好な素子寿命を示すものである。

#### 【 0 1 1 7 】

##### 〈実施の形態 3〉

本実施の形態 3 においては、ガラス、石英、金属、バルク半導体、透明プラスチック、可撓性基板などからなる基板 3 0 0 上に発光素子を作製している。一基板上にこのような発光素子を複数作製することで、パッシブ型の発光装置を作製することができる。また、ガラス、石英、透明プラスチック、可撓性基板などからなる基板以外に、例えば図 3 に示すように、薄膜トランジスタ (T F T) アレイと接する発光素子を作製してもよい。ここでは、3 1 1 と 3 1 2 を T F T とし、本発明の発光素子 3 1 3 を作製する。

#### 【 0 1 1 8 】

発光素子 3 1 3 のうち、第 1 の電極 3 1 4、発光物質を含む層を 3 1 5 と、また第 2 の電極 3 1 6 を作製することができる。さらに配線 3 1 7 を第 2 の電極 3 1 6 に接して作製する。これにより、T F T によって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。なお、T F T の構造は、特に限定されない。例えば、スタガ型でもよいし、逆スタガ型でもよい。また、T F T を構成している半導体層の結晶性についても特に限定されず、結晶質のものでもよいし非晶質のものでもよい。

#### 【実施例】

#### 【 0 1 1 9 】

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはもちろんである。まず、有機金属錯体の合成例を記載し、次いで本発明の発光素子の素子構造、その作製方法および発光装置の実施例を記載している。

#### 【 0 1 2 0 】

##### 《合成例 1》

本合成例は、前構造式 ( 1 6 ) で表されるビス { 2 , 3 -ビス ( 4 -フルオロフェニル ) キノキサリナト } アセチルアセトネート イリジウム ( I I I ) ( 略称 : I r ( F d p q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) の合成例である。

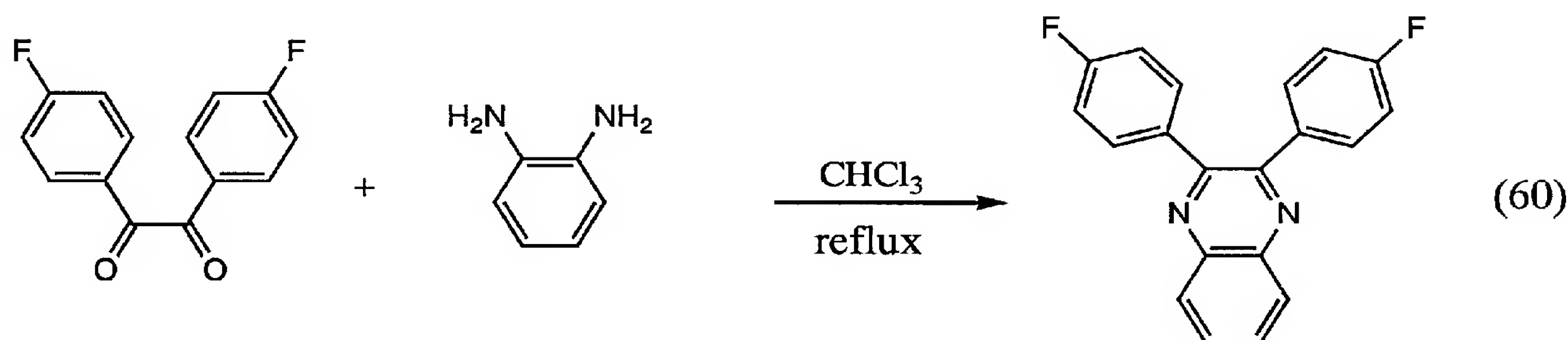
#### 【 0 1 2 1 】

##### 〈ステップ 1 : 配位子 ( H F d p q ) の合成〉

まず、4 , 4 ' -ジフルオロベンジル 3 . 7 1 g と o -フェニレンジアミン 1 . 7 1 g を溶媒クロロホルム 2 0 0 m L 中で 6 時間、加熱攪拌した。反応溶液を室温に戻し、1 N H C l と飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去することにより、配位子 H F d p q ( 2 , 3 -ビス ( 4 -フルオロフェニル ) キノキサリン ) を得た ( 淡黄色粉末、収率 9 9 % ) 。合成スキームおよび配位子 H F d p q の構造式を下記式 ( 6 0 ) に示す。

#### 【 0 1 2 2 】

##### 【化 5 4】



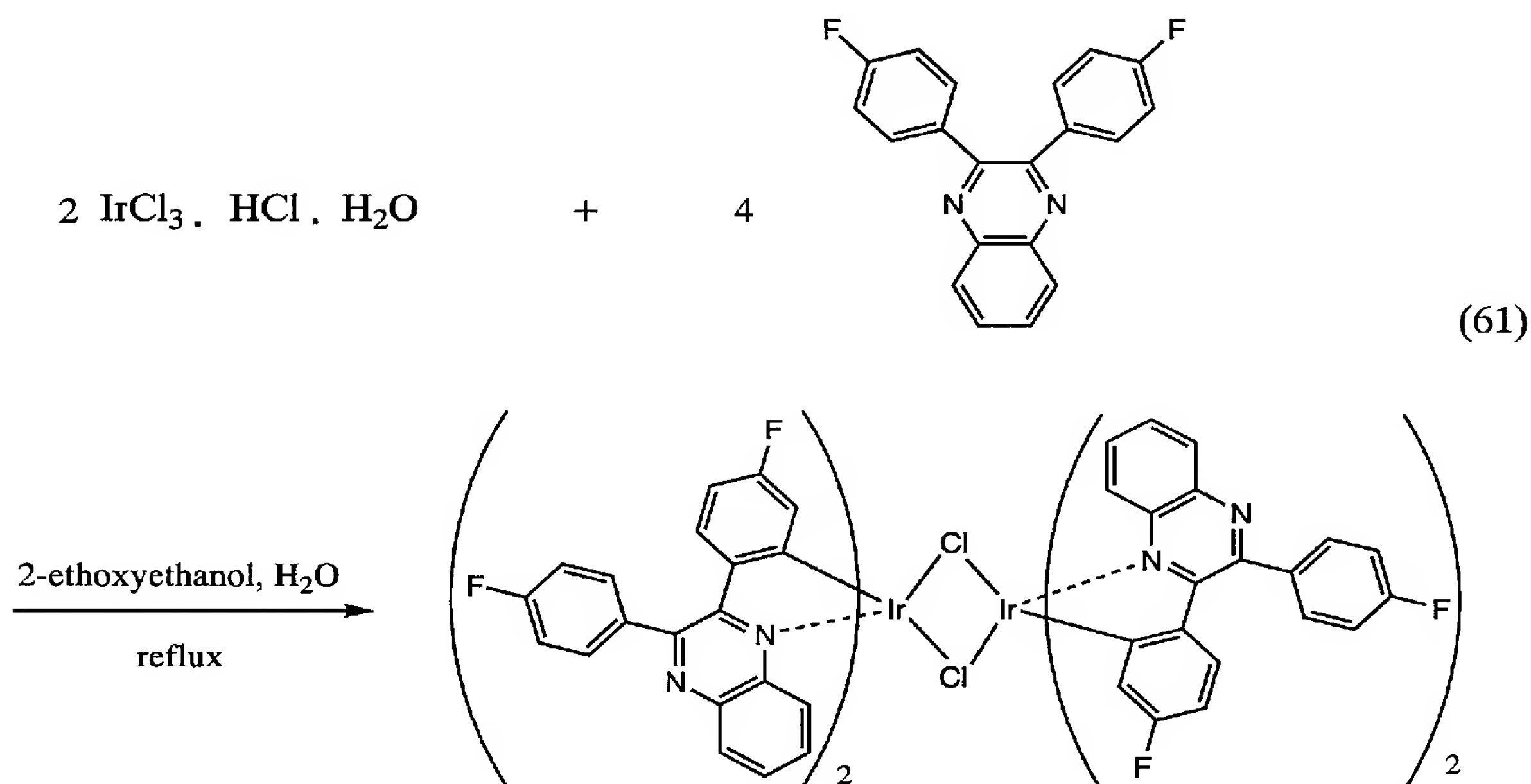
#### 【 0 1 2 3 】

〈ステップ2：複核錯体〔Ir (F d p q)<sub>2</sub>Cl〕<sub>2</sub>の合成〉

まず、2-エトキシエタノール30mlと水10mlとの混合液を溶媒として、配位子HF d p q (2, 3-ビス-(4-フルオロフェニル)キノキサリン)を3.61g、塩化イリジウム(IrCl<sub>3</sub>・HCl・H<sub>2</sub>O)を1.35g混合し、窒素雰囲気下17時間還流することにより、複核錯体〔Ir (F d p q)<sub>2</sub>Cl〕<sub>2</sub>を得た(褐色粉末、収率99%)。合成スキームおよび複核錯体〔Ir (F d p q)<sub>2</sub>Cl〕<sub>2</sub>の構造式を下記式(61)に示す。

【0124】

【化55】



【0125】

〈ステップ3：本発明の発光素子で用いる有機金属錯体Ir (F d p q)<sub>2</sub>(a c a c)の合成〉

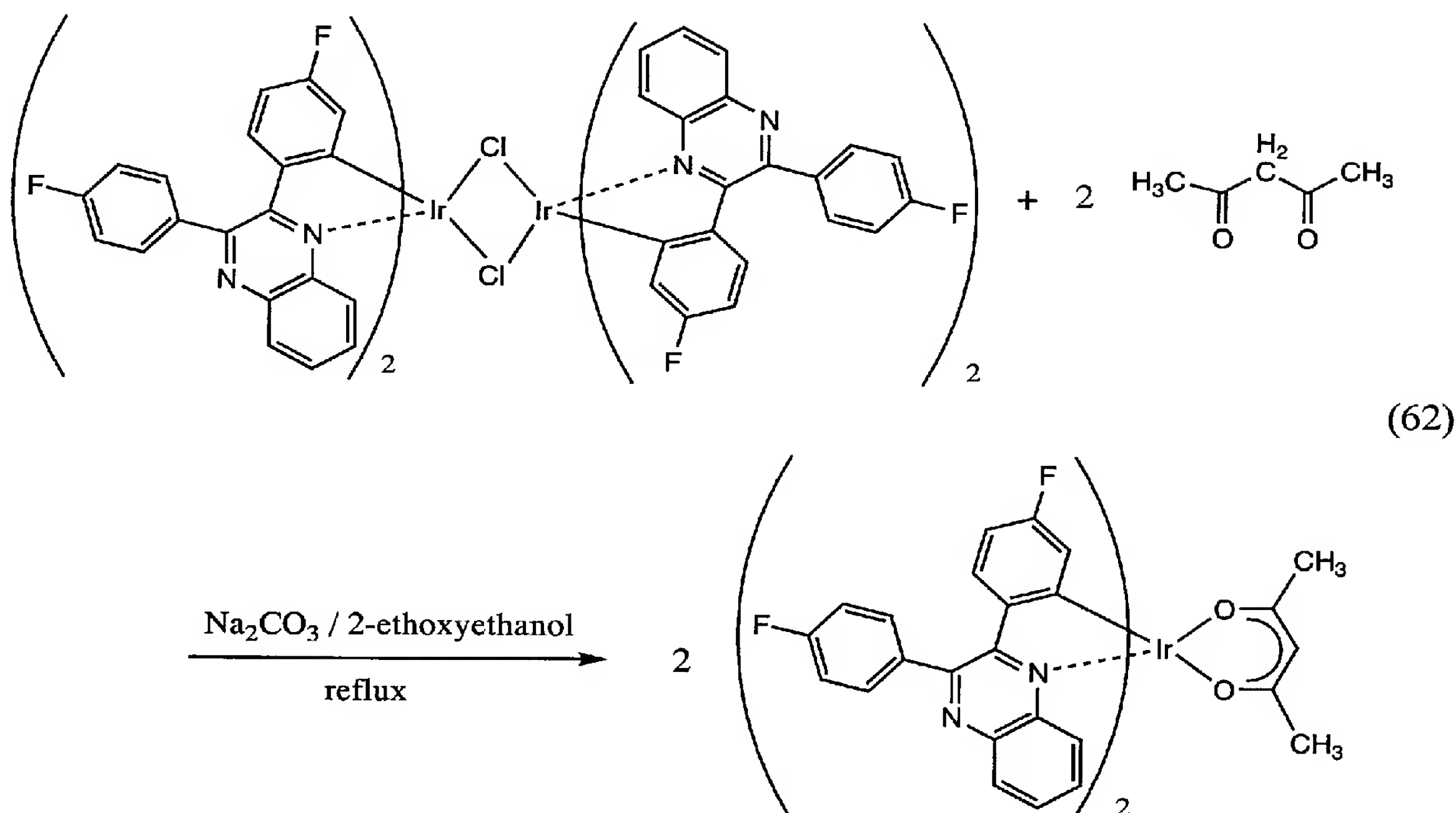
さらに、2-エトキシエタノール30mlを溶媒として、上記ステップ2で得られた複核錯体〔Ir (F d p q)<sub>2</sub>Cl〕<sub>2</sub>を2.00g、アセチルアセトン(H a c a c)を0.44ml、炭酸ナトリウムを1.23g混合し、窒素雰囲気下にて20時間還流することにより、前記構造式(16)で表される本発明の有機金属錯体Ir (F d p q)<sub>2</sub>(a c a c)を得た(赤色粉末、収率44%)。合成スキームを下記式(62)に示す。本有機金属錯体Ir (F d p q)<sub>2</sub>(a c a c)の核磁気共鳴分光法(<sup>1</sup>H-NMR)による分析結果は下記のとおりである。

【0126】

<sup>1</sup>H-NMR. δ (CDCl<sub>3</sub>): 8.20 (d, 2H), 8.11 (d, 2H), 8.01 (br s, 4H), 7.68 (t, 2H), 7.52 (t, 2H), 7.32 (br m, 4H), 7.08 (m, 2H), 6.39 (td, 2H), 6.05 (dd, 2H), 4.71 (s, 1H), 1.62 (s, 6H)

【0127】





## 【0128】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  の分解温度  $T_d$  を示唆熱重量同時測定装置（セイコー電子株式会社製，TG/DTA 320 型）により測定したところ、 $T_d = 365^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を示すことが分かった。

## 【0129】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル（Photo Luminescence）を図 4 に示す。なお、発光スペクトルは、ハロゲンランプの光をスリットによって分光して取り出した  $469\text{ nm}$  の波長の光を励起光として用いたときに得られたものである。図 4 において、横軸は波長（ $\text{nm}$ ）を表し、左縦軸は吸光度（単位無し）を表し、右縦軸は発光強度（任意単位（ $\text{a.u.}$ ））を表す。図 4 から分かるように、本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  は  $232\text{ nm}$ 、 $284\text{ nm}$ 、 $371\text{ nm}$  および  $472\text{ nm}$  に吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは  $644\text{ nm}$  に発光ピークを有する発光であった。そしてこの発光は、赤色と視認された。

## 【0130】

なお、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  は長波長側にいくつかの吸収ピークが観測される。これは、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収であり、一重項  $\text{MLCT}$  遷移、三重項  $\pi-\pi^*$  遷移、三重項  $\text{MLCT}$ （Metal to ligand charge transfer）遷移などに対応すると類推される。特に、最も長波長側の吸収ピークが可視領域においてブロードな裾を引いており、三重項  $\text{MLCT}$  遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることが分かった。

## 【0131】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  を含むジクロロメタン溶液に酸素を含む気体を注入し、酸素を溶存させた状態で  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  を発光させたときの発光強度を調べた。また、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  を含むジクロロメタン溶液にアルゴンを注入し、アルゴンを溶存させた状態で  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  を発光させたときの発光強度を調べた。その結果、 $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  由来の発光は酸素を溶存させた状態における発光強度よりもアルゴンを溶存させた状態における発光強度の方が強いという、燐光を発光する物質と同様の傾向を示すことが分

かった。このことから、 $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{acac})$  由来の発光は燐光であると考えられる。

【0132】

《合成例2》

本合成例は、前記構造式(17)で表されるビス(2,3-ジフェニルキノキサリナト)アセチルアセトネートイリジウム(III)〔略称： $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ 〕の合成例である。

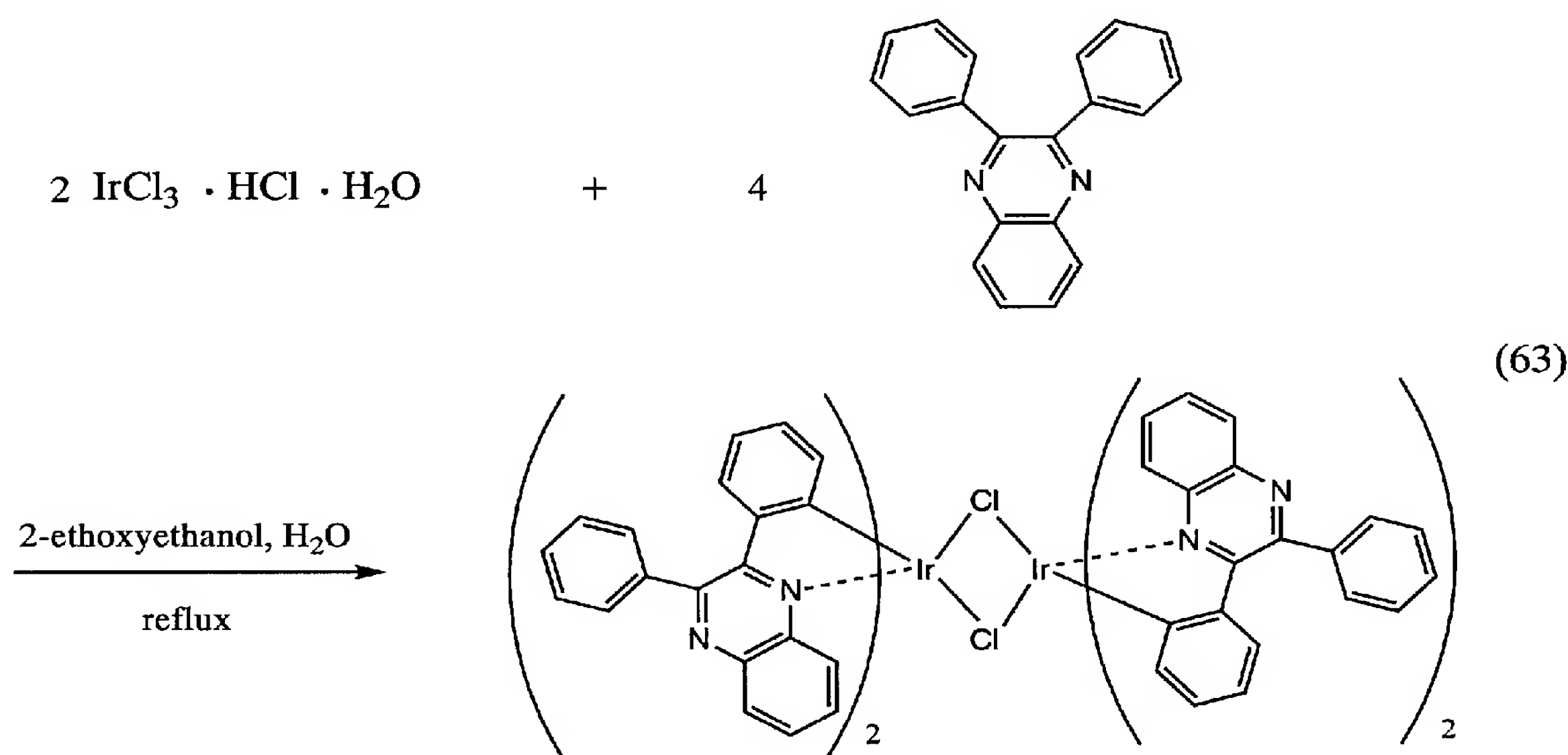
【0133】

〈ステップ1：複核錯体 $[\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{Cl}]_2$ の合成〉

まず、2-エトキシエタノール30mlと水10mlとの混合液を溶媒として、配位子 $\text{Hdpq}$ (2,3-ジフェニルキノキサリン)の2.36gと、塩化イリジウム( $\text{IrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )の1.00gを混合し、窒素雰囲気下15時間還流することにより、複核錯体 $[\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{Cl}]_2$ を得た(暗い褐色粉末、収率91%)。合成スキームおよび複核錯体 $[\text{Ir}(\text{Fdpq})_2\text{Cl}]_2$ の構造式を下記式(63)に示す。

【0134】

【化57】



【0135】

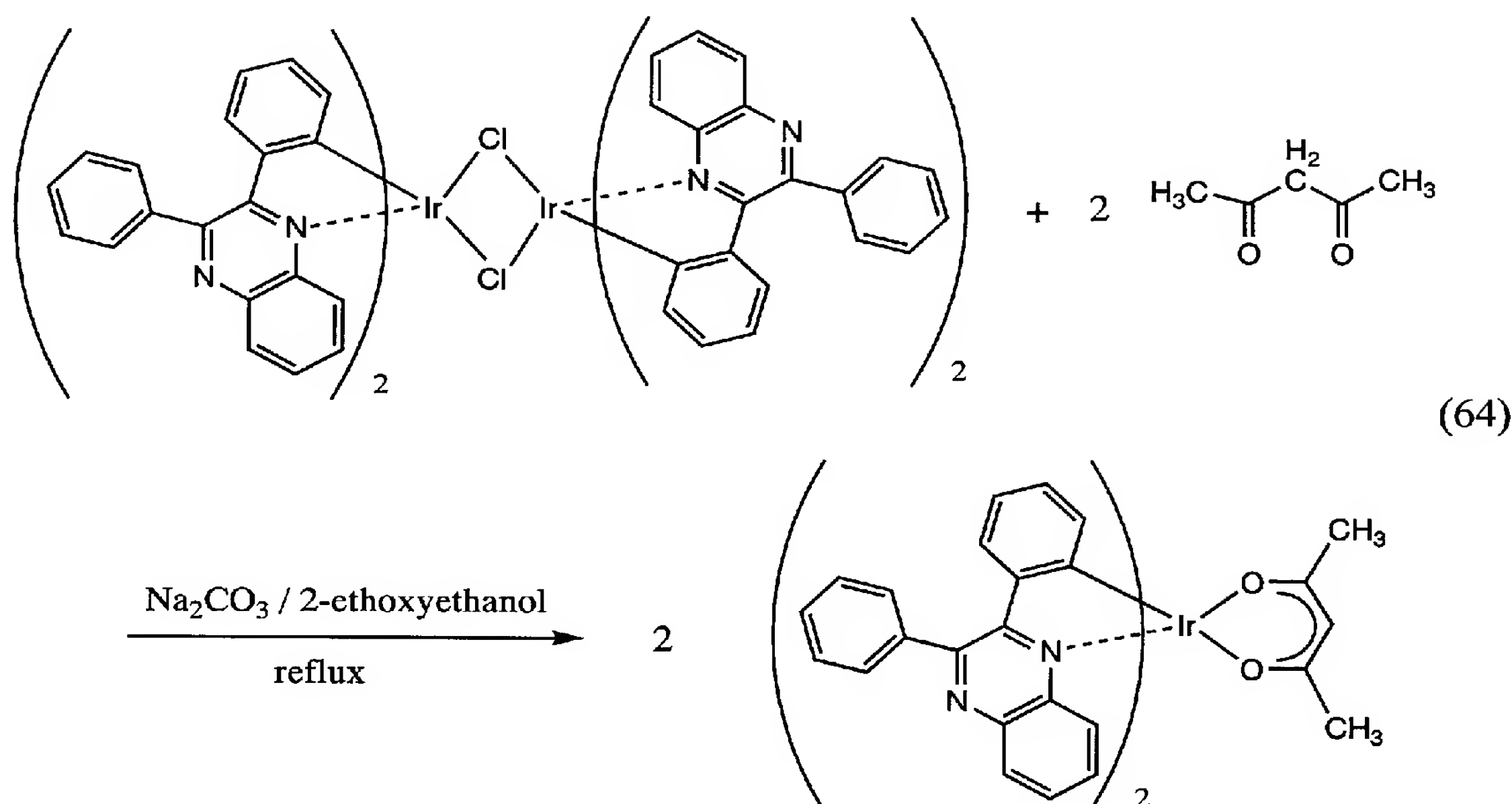
〈ステップ2：本発明の有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ の合成〉

さらに、2-エトキシエタノール30mlを溶媒として、上記ステップ1で得られた $[\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{Cl}]_2$ を1.00g、アセチルアセトン( $\text{Hacac}$ )を0.20ml、炭酸ナトリウムを0.67g混合し、窒素雰囲気下にて15時間還流した。これを濾過して得られた溶液を、ジクロロメタン溶媒にてカラム精製した。ジクロロメタン/メタノール溶媒より再結晶を行い、本発明で用いる有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ を得た(赤褐色粉末、収率40%)。合成スキームを下記式(64)に示す。本有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ の核磁気共鳴分光法( $^1\text{H-NMR}$ )による分析結果は下記の通りである。

【0136】

$^1\text{H-NMR}$ .  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.15 (t, 4H), 7.89 (brs, 4H), 7.79 (t, 2H), 7.69 (m, 8H), 6.94 (d, 2H), 6.57 (t, 2H), 6.48 (t, 2H), 6.33 (d, 2H), 4.81 (s, 1H), 1.64 (s, 6H)

【0137】



## 【0138】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  の分解温度  $T_d$  を示唆熱重量同時測定装置（セイコー電子株式会社製，TG/DTA 320 型）により測定したところ、 $T_d = 340^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を示すことが分かった。

## 【0139】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル（PL）を図 5 に示す。なお、発光スペクトルは、ハロゲンランプの光をスリットによって分光して取り出した  $469\text{ nm}$  の波長の光を励起光として用いたときに得られたものである。図 5 において、横軸は波長（ $\text{nm}$ ）を表し、左縦軸は吸光度（単位無し）を表し、右縦軸は発光強度（任意単位）を表す。図 5 から分かるように、得られた有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  は  $248\text{ nm}$ 、 $283\text{ nm}$ 、 $378\text{ nm}$  および  $479\text{ nm}$  に吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは  $687\text{ nm}$  に発光ピークを有する発光であった。そしてこの発光は、深い赤色と視認された。

## 【0140】

なお、得られた  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  は、長波長側にいくつもの吸収ピークが観測される。これは、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収であり、一重項  $\text{MLCT}$  遷移、三重項  $\pi-\pi^*$  遷移、三重項  $\text{MLCT}$  遷移などに対応すると類推される。特に、最も長波長側の吸収ピークが可視領域においてブロードな裾を引いており、三重項  $\text{MLCT}$  遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることが分かった。

## 【0141】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  を含むジクロロメタン溶液に酸素を含む気体を注入し、酸素を溶存させた状態で  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  を発光させたときの発光強度を調べた。また、得られた  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  を含むジクロロメタン溶液にアルゴンを注入し、アルゴンを溶存させた状態で  $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  を発光させたときの発光強度を調べた。その結果、 $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  由来の発光は酸素を溶存させた状態における発光強度よりもアルゴンを溶存させた状態における発光強度の方が強いという、燐光を発光する物質と同様の傾向を示すことが分かった。このことから、 $\text{Ir}(\text{dppq})_2(\text{acac})$  由来の発光は燐光であると考えられる。

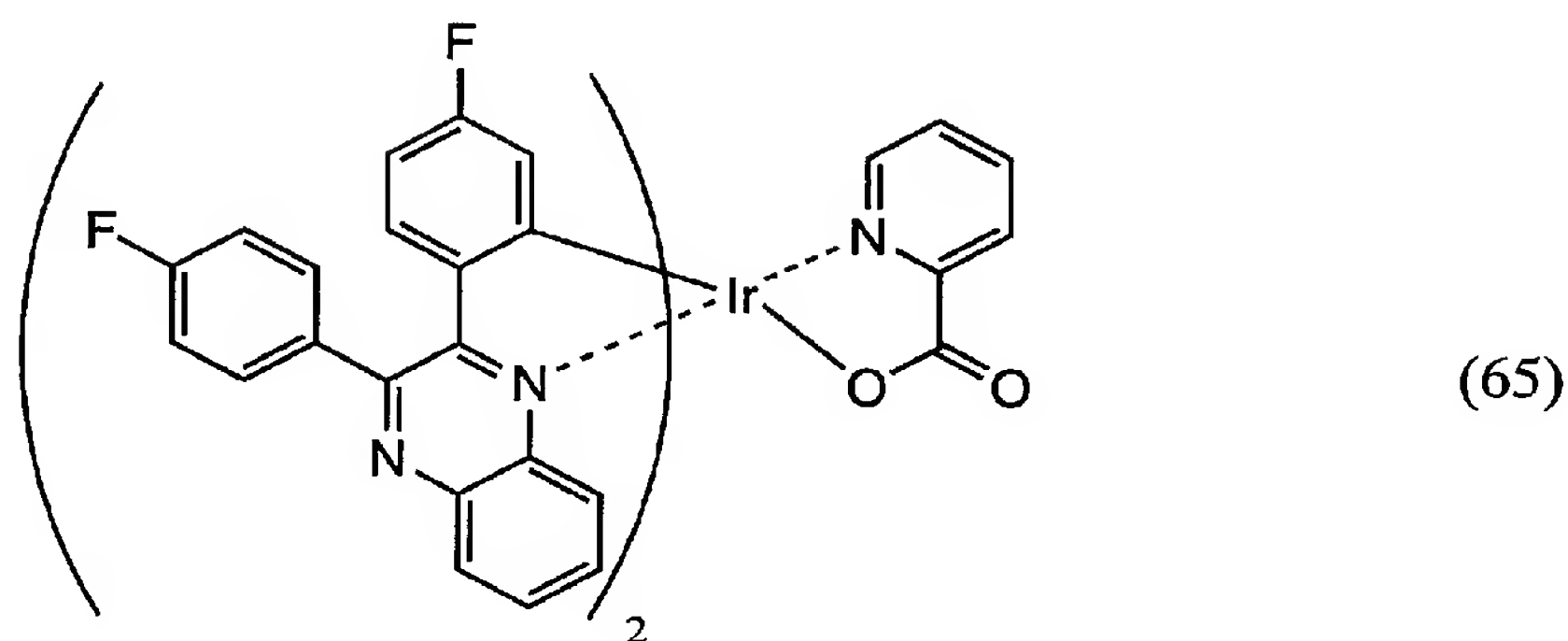
## 【0142】

《合成例 3》

本合成例は、前記一般式（１）～（８）に含まれるビス〔２，３‐ビス（４‐フルオロフェニル）キノキサリナト〕ピコリネート‐イリジウム（III）〔略称：Ir（Fdpq）<sub>2</sub>（pic）〕の合成例である。Ir（Fdpq）<sub>2</sub>（pic）の構造式を下記式（６５）に示す。

【０１４３】

【化５９】



【０１４４】

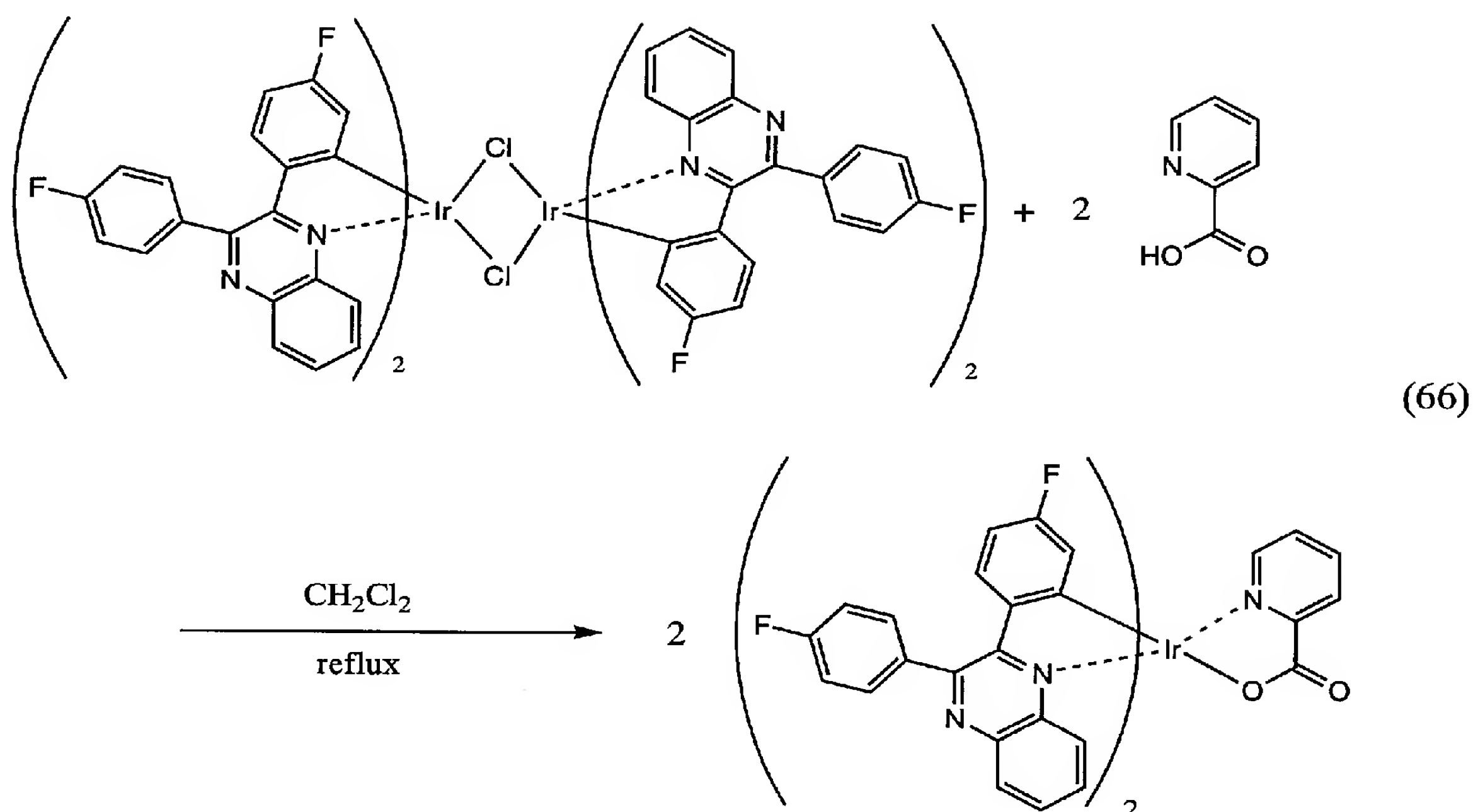
まず、原料としては、合成例１のステップ２で得られた複核錯体〔Ir（Fdpq）<sub>2</sub>Cl〕<sub>2</sub>を用いた。ジクロロメタン３０mlを溶媒として、〔Ir（Fdpq）<sub>2</sub>Cl〕<sub>2</sub>を２．８７g、ピコリン酸（Hp ic）を１．６７g混合し、窒素雰囲気下にて１６時間還流した。これを濾過して、本発明の有機金属錯体Ir（Fdpq）<sub>2</sub>（pic）を得た（赤色粉末、収率５６％）。合成スキームを下記式（６６）に示す。本有機金属錯体Ir（Fdpq）<sub>2</sub>（pic）の核磁気共鳴分光法（<sup>1</sup>H‐NMR）による分析結果は下記の通りである。

【０１４５】

<sup>1</sup>H‐NMR．δ（CDCl<sub>3</sub>）：８．６６（d，１H），８．４５（d，１H），８．０４（m，４H），７．９５（d，１H），７．８１（m，３H），７．６９（m，２H），７．５９（t，１H），７．５３（t，１H），７．３３（m，５H），７．１８（t，１H），７．０７（t，２H），６．５１（td，１H），６．３８（m，２H），５．７８（dd，１H）

【０１４６】





## 【0 1 4 7】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{pic})$  の分解温度  $T_d$  を示唆熱重量同時測定装置（セイコー電子株式会社製，TG/DTA 320 型）により測定したところ、 $T_d = 347^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を示すことが分かった。

## 【0 1 4 8】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{pic})$  のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル（PL）を図 6 に示す。なお、発光スペクトルは、ハロゲンランプの光をスリットによって分光して取り出した  $468\text{ nm}$  の波長の光を励起光として用いたときに得られたものである。図 6 において、横軸は波長（ $\text{nm}$ ）を表し、左縦軸は吸光度（単位無し）を表し、右縦軸は発光強度（任意単位）を表す。図 6 から分かるように、得られた有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{pic})$  は複数の吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは  $625\text{ nm}$  に発光ピークを有する発光であった。そしてこの発光は、赤色と視認された。

## 【0 1 4 9】

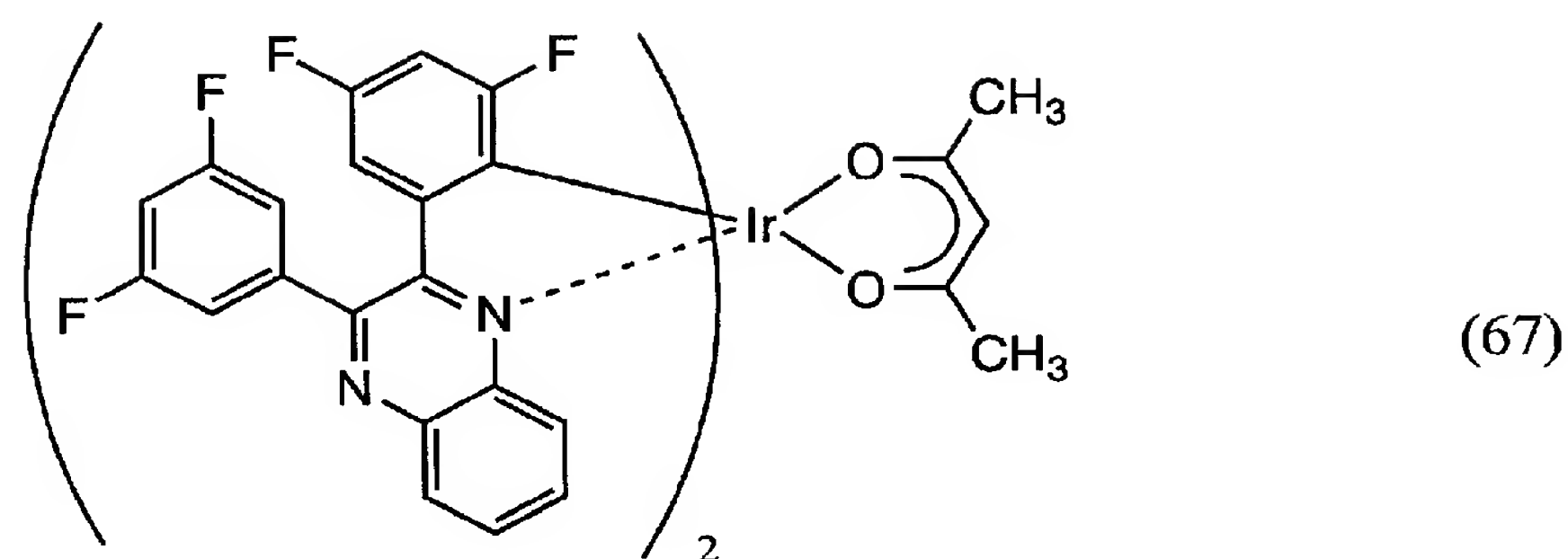
長波長側の吸収ピークが可視光領域においてブロードな裾を引いており、三重項 MLCT 遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir}(\text{Fdpq})_2(\text{pic})$  は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることが分かった。

## 【0 1 5 0】

## 《合成例 4》

本合成例では、前記一般式（1）～（8）に含まれるビス{2,3-ビス（3,5-ジフルオロフェニル）キノキサリナト}アセチルアセトネート-イリジウム(III)〔略称： $\text{Ir}(3,5\text{-Fdpq})_2(\text{acac})$ 〕の合成について説明する。 $\text{Ir}(3,5\text{-Fdpq})_2(\text{acac})$  の構造式を（67）に示す。

## 【0 1 5 1】



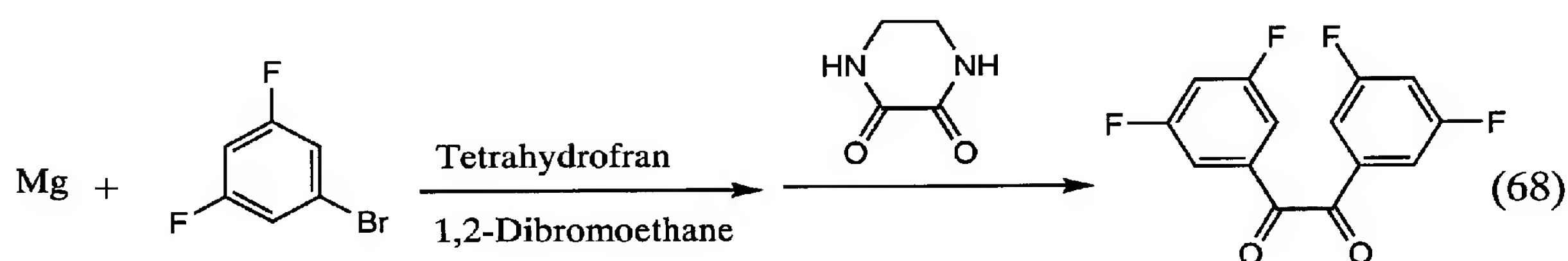
## 【0 1 5 2】

〈ステップ 1：3, 3', 5, 5'-テトラフルオロベンジルの合成〉

配位子の原料である 3, 3', 5, 5'-テトラフルオロベンジルを、以下の要領にて合成する。まず、マグネシウム 3.16 g とテトラヒドロフラン（略称：THF）3 ml を懸濁させ、少量の 1, 2-ジブロモエタンを加えた。これに対し、1-ブロモ-3, 5-ジフルオロベンゼン 25.00 g に THF 130 ml を加えた溶液を滴下し、加熱還流下 1 時間半撹拌した。次に、室温に冷却した溶液に 1, 4-ジメチルピペラジーン-2, 3-ジオン 9.24 g を添加し、加熱還流下 13 時間撹拌した。さらに、室温に冷却した溶液に 10% 塩酸 200 ml を加え、有機層をクロロホルムにて分取した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を濃縮した。最後にカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／ジクロロメタン系）で精製することにより、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロベンジルを得た（黄色粉末、収率 46%）。合成スキームを下記式（68）に示す。

## 【0 1 5 3】

## 【化 6 2】



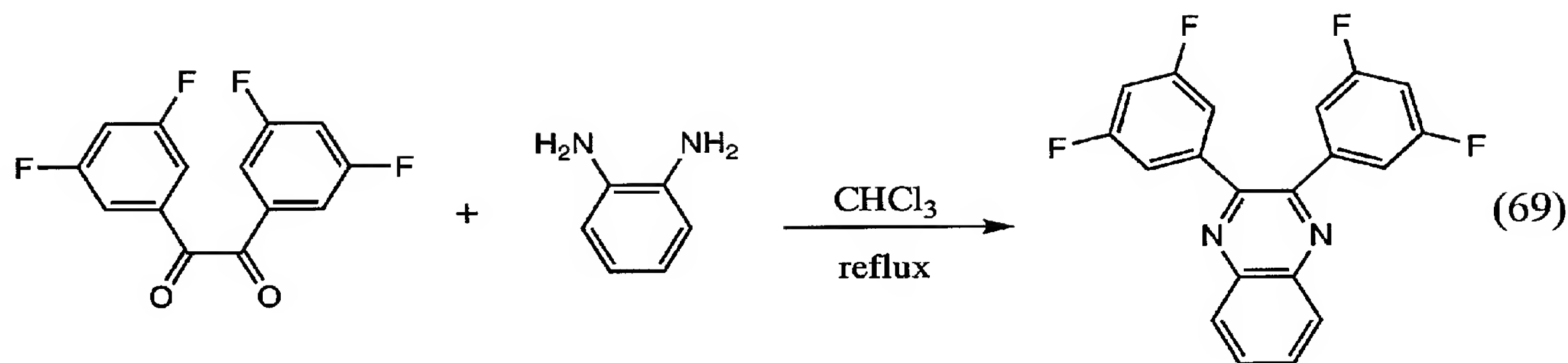
## 【0 1 5 4】

〈ステップ 2：配位子 H（3, 5-F d p q）の合成〉

ステップ 1 にて合成した 3, 3', 5, 5'-テトラフルオロベンジル 8.32 g と 1, 2-フェニレンジアミン 3.19 g に、クロロホルム 300 ml を加え、加熱還流下 10 時間撹拌した。室温に冷却した溶液を 1 N 塩酸、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を濃縮し、2, 3-ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）キノキサリン（配位子 H（3, 5-F d p q））を得た（白色粉末、収率 98%）。合成スキームおよび配位子 H（3, 5-F d p q）の構造式を下記式（69）に示す。

## 【0 1 5 5】

【化 6 3】



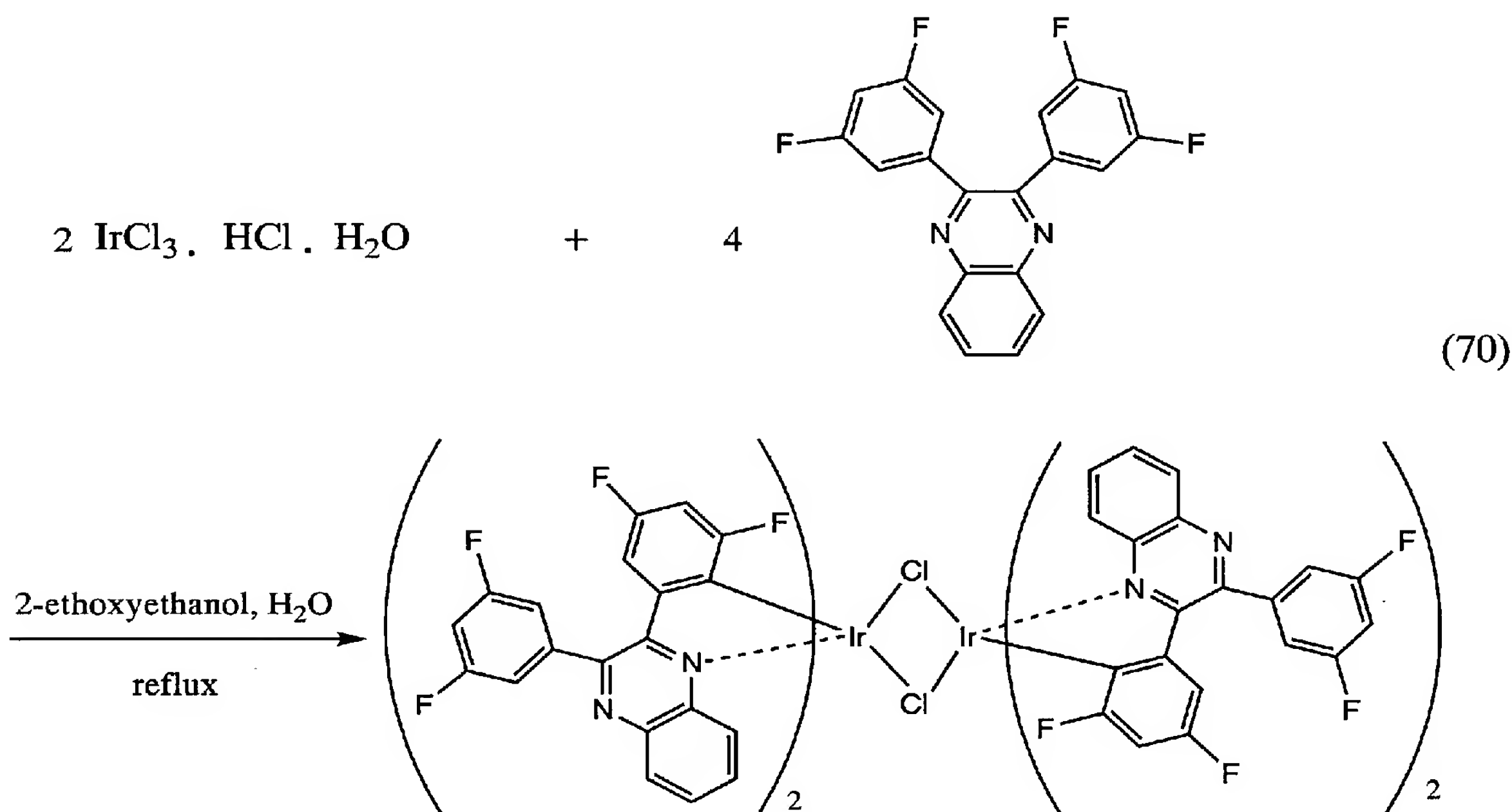
【 0 1 5 6 】

〈ステップ3：複核錯体  $[\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2\text{Cl}]_2$  の合成〉

2-エトキシエタノール 30 ml と水 10 ml との混合液を溶媒として、ステップ2により合成した配位子  $\text{H}(\text{3,5-Fdpq})$  を 2.46 g、塩化イリジウム ( $\text{IrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を 0.83 g 混合し、窒素雰囲気下 17 時間還流することにより、複核錯体  $[\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2\text{Cl}]_2$  を得た (赤褐色粉末、収率 78%)。合成スキームおよび複核錯体  $[\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2\text{Cl}]_2$  の構造式を下記式 (70) に示す。

【 0 1 5 7 】

【化 6 4】



【 0 1 5 8 】

〈ステップ3：有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{acac})$  の合成〉

2-エトキシエタノール 30 ml を溶媒として、上記ステップ3で得られた複核錯体  $[\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2\text{Cl}]_2$  を 2.34 g、アセチルアセトン ( $\text{Hacac}$ ) を 0.39 ml、炭酸ナトリウムを 1.32 g 混合し、窒素雰囲気下にて 20 時間還流することにより、上記構造式 (67) で表される本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{acac})$  を得た (暗赤色粉末、収率 22%)。合成スキームを下記式 (71) に示す。本有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{acac})$  の核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H}$ -NMR) による分析結果は下記のとおりであった。

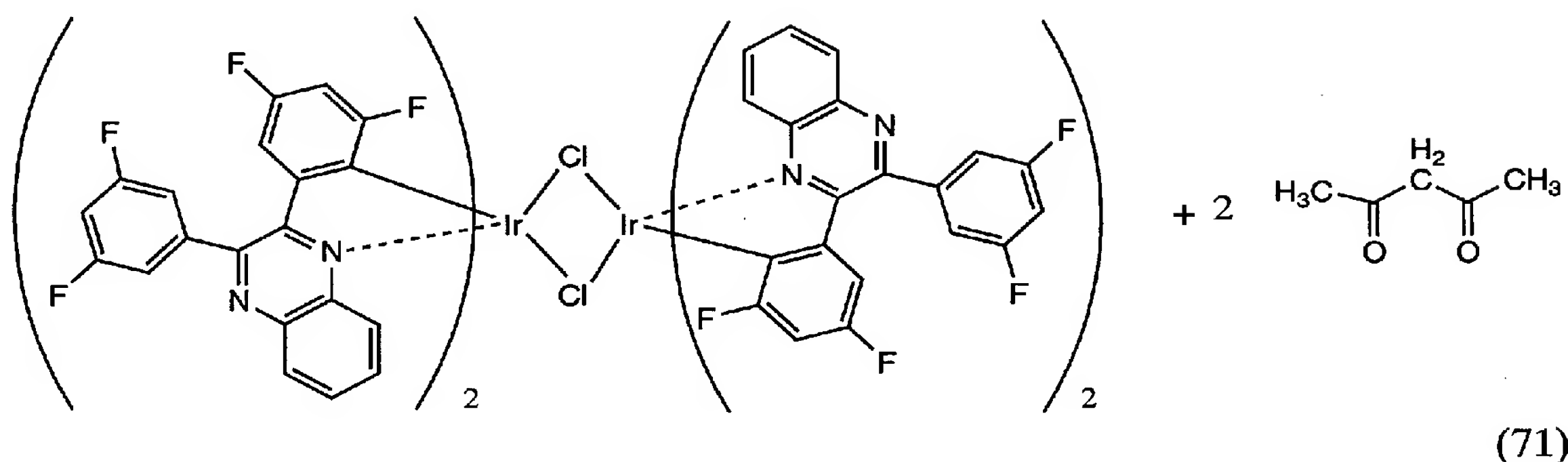
【 0 1 5 9 】

$^1\text{H}$ -NMR.  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 8.10 (t, 4H), 7.75 (t, 2H), 7.61 (m, 4H), 7.30 (m, 2H), 7.09 (tt, 2H), 6.77 (dd,

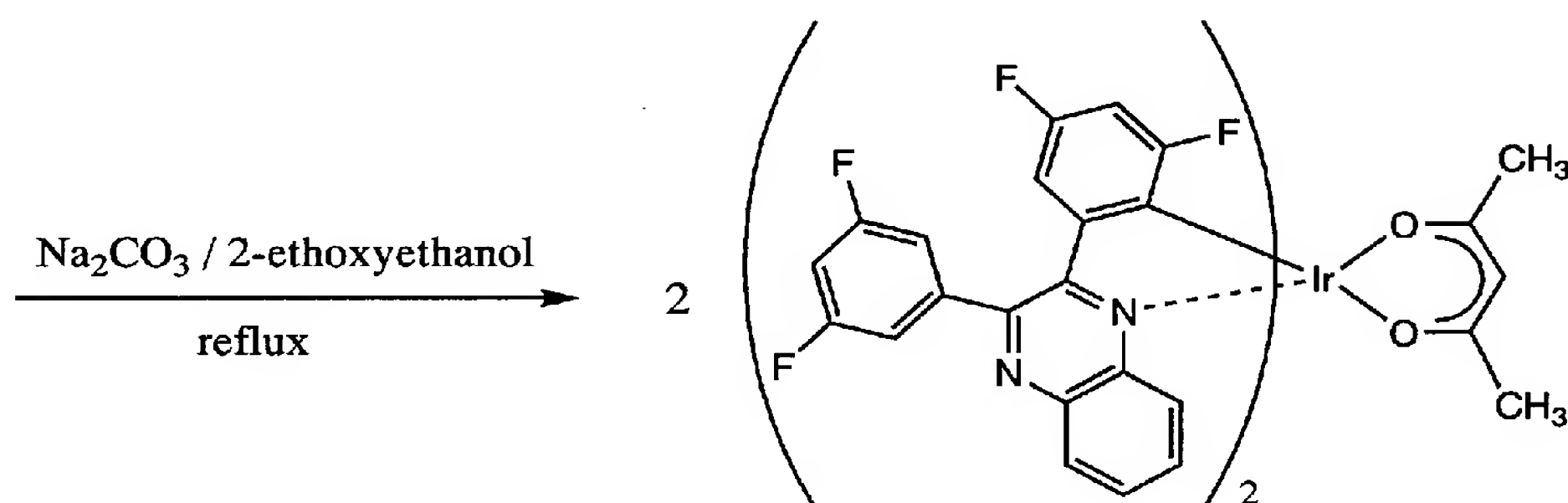
2H), 6.20 (td, 2H), 4.67 (s, 1H), 1.61 (s, 6H)

【0160】

【化65】



(71)



【0161】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{3, 5-F dpq})_2(\text{acac})$  の分解温度  $T_d$  を示唆熱重量同時測定装置（セイコー電子株式会社製，TG/DTA 320 型）により測定したところ、 $T_d = 342^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を示すことが分かった。

【0162】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{3, 5-F dpq})_2(\text{acac})$  のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル（PL）を図7に示す。なお、発光スペクトルは、ハロゲンランプの光をスリットによって分光して取り出した468 nmの波長の光を励起光として用いたときに得られたものである。図7において、横軸は波長（nm）を表し、左縦軸は吸光度（単位無し）を表し、右縦軸は発光強度（任意単位）を表す。図7からも分かるように、得られた有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{3, 5-F dpq})_2(\text{acac})$  は複数の吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは666 nmに発光ピークを有する発光であった。そしてこの発光は、深い赤色と視認された。

【0163】

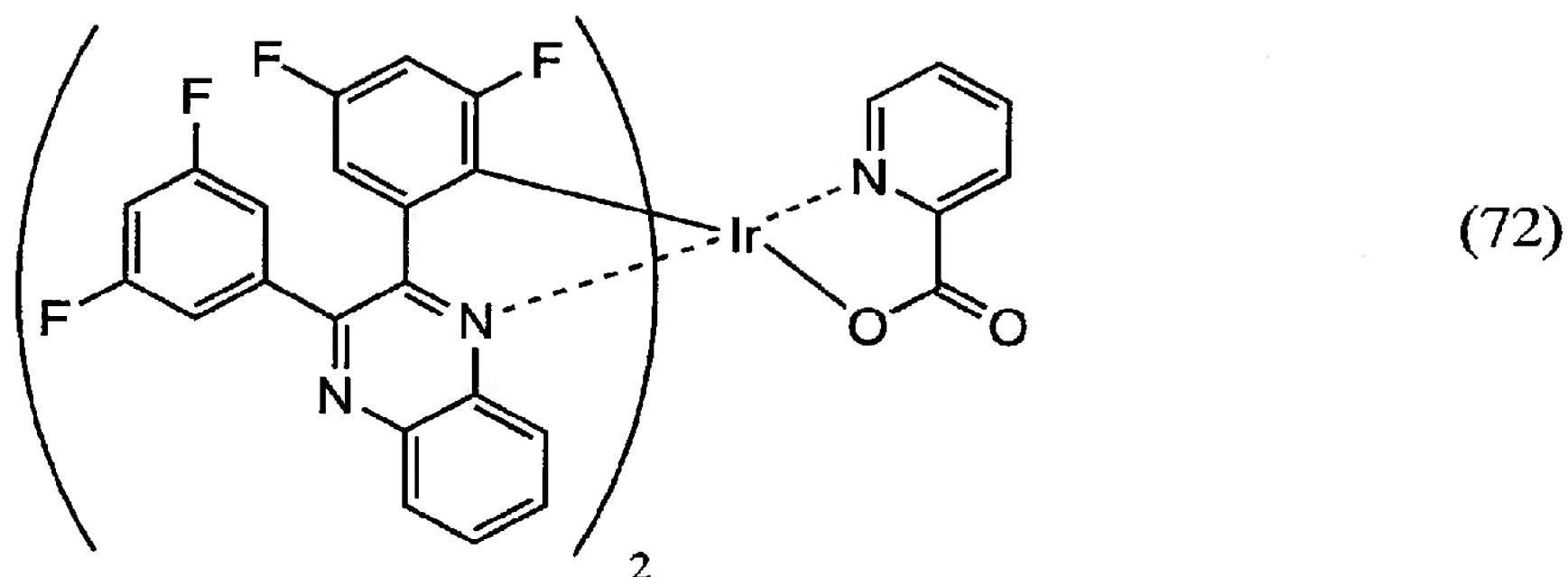
長波長側の吸収ピークが可視光領域においてブロードな裾を引いており、三重項MLCT遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir}(\text{3, 5-F dpq})_2(\text{acac})$  は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることが分かった。

【0164】

《合成例5》

本合成例では、前記一般式（1）～（8）に含まれるビス{2, 3-ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）キノキサリナト}ピコリネート-イリジウム(III)〔略称： $\text{Ir}(\text{3, 5-F dpq})_2(\text{pic})$ 〕の合成について説明する。 $\text{Ir}(\text{3, 5-F dpq})_2(\text{pic})$ の構造式を下記式（72）に示す。

【0165】



## 【0166】

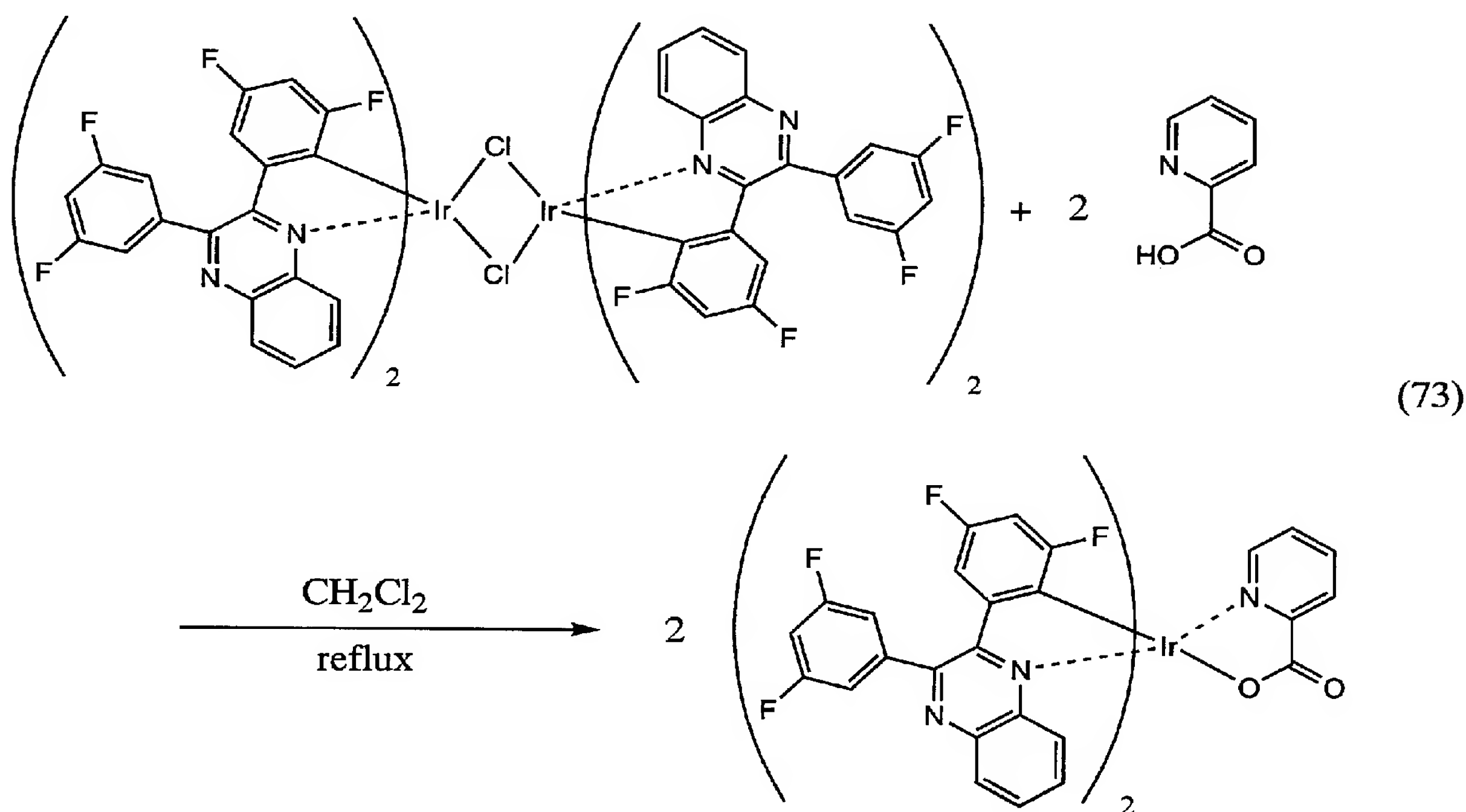
ジクロロメタン 30 ml を溶媒として、合成例 4 ステップ 3 により合成した複核錯体  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2\text{Cl}_2$  を 2.54 g、ピコリン酸 ( $\text{Hp ic}$ ) を 1.34 g 混合し、窒素雰囲気下にて 16 時間還流した。これを濾過して、本発明の有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{pic})$  を得た (赤色粉末、収率 14%)。合成スキームを下記式 (73) に示す。本有機金属錯体  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{pic})$  の核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H-NMR}$ ) による分析結果は下記の通りであった。

## 【0167】

$^1\text{H-NMR}$ .  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.65 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.06 (m, 2H), 7.87–7.54 (m, 8H), 7.32 (m, 3H), 7.12 (m, 3H), 6.85 (d, 1H), 6.74 (d, 1H), 6.37 (t, 1H), 6.17 (t, 1H)

## 【0168】

## 【化 6 7】



## 【0169】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{pic})$  の分解温度  $T_d$  を示唆熱重量同時測定装置 (セイコー電子株式会社製,  $\text{TG/DTA-320}$  型) により測定したところ、 $T_d = 347^\circ\text{C}$  であり、良好な耐熱性を示すことが分かった。

## 【0170】

また、得られた  $\text{Ir}(\text{3,5-Fdpq})_2(\text{pic})$  のジクロロメタン中における吸

収スペクトルおよび発光スペクトル（P L）を図 8 に示す。なお、発光スペクトルは、ハロゲンランプの光をスリットによって分光して取り出した 4 6 8 n m の波長の光を励起光として用いたときに得られたものである。図 8 において、横軸は波長（n m）を表し、左縦軸は吸光度（単位無し）を表し、右縦軸は発光強度（任意単位）を表す。図 8 から分かるように、得られた有機金属錯体  $\text{Ir} (3, 5\text{-Fdpq})_2 (\text{pic})$  は複数の吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは 6 4 5 n m に発光ピークを有する発光であった。そしてこの発光は、赤色と視認された。

#### 【0 1 7 1】

長波長側の吸収ピークが可視光領域においてブロードな裾を引いており、三重項 M L C T 遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir} (3, 5\text{-Fdpq})_2 (\text{pic})$  は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることが分かった。

#### 【0 1 7 2】

合成例 1 ～合成例 5 に記載の本発明の有機金属錯体は、発光材料、または光増感剤として用いることができる。

#### 【0 1 7 3】

##### 《実施例 1》

本実施例では、本発明の発光素子の素子構造および作製方法について図 9 を用いて説明する。

#### 【0 1 7 4】

まず、基板 4 0 0 上に、1 1 0 n m の膜厚となるようにインジウム錫酸化物を成膜し、第 1 の電極 4 0 1 を形成した。なお、成膜にはスパッタ法を用いた。

#### 【0 1 7 5】

次に、第 1 の電極 4 0 1 上に、膜厚 2 0 n m となるように銅フタロシアニンを成膜し、ホール注入層 4 1 1 を形成した。なお、成膜は、第 1 の電極 4 0 1 が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第 1 の電極 4 0 1 が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に銅フタロシアニンを入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法によって行った。

#### 【0 1 7 6】

次に、ホール注入層 4 1 1 上に、膜厚 4 0 n m となるように  $\alpha$ -N P D を成膜し、ホール輸送層 4 1 2 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 4 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 7 7】

次に、 $\alpha$ -N P D 中に 8 質量 % の割合で前記構造式 (1 6) で表されるビス { 2 , 3 -ビス ( 4 -フルオロフェニル ) キノキサリナト } アセチルアセトネート イリジウム (I I I) (以下、 $\text{Ir} (\text{Fdpq})_2 (\text{acac})$  と記す。) が含まれるように  $\alpha$ -N P D を成膜し、発光層 4 1 3 を形成した。なお、成膜は、 $\alpha$ -N P D と  $\text{Ir} (\text{Fdpq})_2 (\text{acac})$  とをそれぞれ蒸発源として備えた共蒸着法を用いて行い、膜厚は 3 0 n m になるようにした。ここで、 $\alpha$ -N P D は、ホスト材料として機能する。

#### 【0 1 7 8】

次に、発光層 4 1 3 上に、膜厚 3 0 n m となるように  $\text{Alq}_3$  を成膜し、電子輸送層 4 1 4 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 4 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。次に、電子輸送層 4 1 4 上に、膜厚 1 n m となるように弗化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) を成膜し、電子注入層 4 1 5 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 4 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 7 9】

以上のようにして、ホール注入層 4 1 1、ホール輸送層 4 1 2、発光層 4 1 3、電子輸送層 4 1 4、電子注入層 4 1 5 を積層して形成される発光物質を含む層 4 0 2 を形成した。

#### 【0 1 8 0】



次に、電子注入層 4 1 5 上に、膜厚 1 5 0 nm となるようにアルミニウムを成膜し、第 2 の電極 4 0 3 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 4 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 8 1】

また、作製した発光素子を窒素雰囲気下のグローブボックス内に移動し、同グローブボックスにてシール材を用いて封止を行った。発光素子を封止後グローブボックス外に取り出し、室温（約 2 5℃）にて初期状態における電流密度－輝度特性、電圧－輝度特性、輝度－電流効率特性について調べた。また、定電流駆動による連続点灯試験を行い、素子寿命について調べた。

#### 【0 1 8 2】

まず、作製した発光素子の初期特性を図 1 0 に示す。図 9（a）は電流密度－輝度特性を、図 1 0（b）は電圧－輝度特性を、図 1 0（c）は輝度－電流効率特性を示している。電圧－輝度特性から、9. 0 V の電圧を印加した時に、4 4 0 c d/m<sup>2</sup> の輝度で発光し、その時の発光効率が 1. 0 c d/A であることが分かった。なお、発光スペクトルのピーク波長は 6 4 7 nm であった。また、C I E 色度座標は（x、y）＝（0. 6 7、0. 3 2）であり、I r（F d p q）<sub>2</sub>（a c a c）に由来する極めて色純度の高い赤色系の発光を示すことが分かった。

#### 【0 1 8 3】

次に、一定時間、一定の電流値の電流を流す定電流駆動による連続点灯試験を行った。試験方法としては、初期状態において 4 4 0 c d/m<sup>2</sup> の輝度で発光するために必要な電流密度（4 4. 3 mA/cm<sup>2</sup>）の電流を一定時間流し続け、輝度の経時変化を調べた。その結果、3 8 0 0 時間経過時における輝度は、初期状態における輝度の 6 8 % を保っており、輝度の半減には至らなかった。このことから、本発明の発光素子は、発光時間に伴う輝度の減少が小さく、素子寿命が良好であることが分かった。

#### 【0 1 8 4】

##### 《実施例 2》

本実施例では、A l q<sub>3</sub> をホスト材料として用いた本発明の発光素子の素子構造およびその作製方法について図 1 1 を用いて説明する。

#### 【0 1 8 5】

まず、基板 5 0 0 上に、1 1 0 nm の膜厚となるようにインジウム錫酸化物を成膜し、第 1 の電極 5 0 1 を形成した。なお、成膜にはスパッタ法を用いた。

#### 【0 1 8 6】

次に、第 1 の電極 5 0 1 上に、膜厚 2 0 nm となるように D N T P D を成膜し、ホール注入層 5 1 1 を形成した。なお、成膜は、第 1 の電極 5 0 1 が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第 1 の電極 5 0 1 が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に D N T P D を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法によって行った。

#### 【0 1 8 7】

次に、ホール注入層 5 1 1 上に、膜厚 1 0 nm となるように α-N P D を成膜し、ホール輸送層 5 1 2 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 5 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 8 8】

次に、A l q<sub>3</sub> 中に 8 質量 % の割合で前記構造式（1 6）で表されるビス{2, 3-ビス（4-フルオロフェニル）キノキサリナト}アセチルアセトネート イリジウム（III）（以下、I r（F d p q）<sub>2</sub>（a c a c）と記す。）が含まれるように A l q<sub>3</sub> を成膜し、発光層 5 1 3 を形成した。なお、成膜は、A l q<sub>3</sub> と I r（F d p q）<sub>2</sub>（a c a c）とをそれぞれ蒸発源として備えた共蒸着法を用いて行い、膜厚は 3 0 nm になるようにした。ここで、A l q<sub>3</sub> は、ホスト材料として機能する。

#### 【0 1 8 9】

次に、発光層 5 1 3 上に、膜厚 3 0 nm となるように A l q<sub>3</sub> を成膜し、電子輸送層 5

1 4 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 5 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 9 0】

次に、電子輸送層 5 1 4 上に、膜厚 1 n m となるように弗化カルシウム (C a F<sub>2</sub>) を成膜し、電子注入層 5 1 5 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 5 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 9 1】

以上のようにして、ホール注入層 5 1 1、ホール輸送層 5 1 2、発光層 5 1 3、電子輸送層 5 1 4、電子注入層 5 1 5 を積層して形成される発光物質を含む層 5 0 2 を形成した。

#### 【0 1 9 2】

次に、電子注入層 5 1 5 上に、膜厚 1 5 0 n m となるようにアルミニウムを成膜し、第 2 の電極 5 0 3 を形成した。なお、成膜は、ホール注入層 5 1 1 の形成と同様に、蒸着法によって行った。

#### 【0 1 9 3】

また、作製した発光素子を窒素雰囲気下のグローブボックス内に移動し、同グローブボックスにてシール材を用いて封止を行った。発光素子を封止後グローブボックス外に取り出し、室温 (約 2 5 ℃) にて初期状態における電流密度－輝度特性、電圧－輝度特性、輝度－電流効率について調べた。また、定電流駆動による連続点灯試験を行い、素子寿命について調べた。

#### 【0 1 9 4】

先ず、作製した発光素子の初期特性を図 1 2 に示す。図 1 2 ( a ) が電流密度－輝度特性、図 1 2 ( b ) が電圧－輝度特性、図 1 2 ( c ) が輝度－電流効率を表す。電圧－輝度特性から、1 0 . 6 V の電圧を印加した時に、4 7 0 c d / m<sup>2</sup> の輝度で発光し、その時の発光効率が 1 . 1 c d / A であることが分かった。なお、発光スペクトルのピーク波長は 6 5 9 n m であった。また、C I E 色度座標は ( x 、 y ) = ( 0 . 7 0 、 0 . 3 0 ) であり、I r ( F d p q )<sub>2</sub> ( a c a c ) に由来する極めて色純度の高い赤色系の発光を示すことが分かった。

#### 【0 1 9 5】

次に、定電流駆動による連続点灯試験を行った。試験方法としては、初期状態において 4 7 0 c d / m<sup>2</sup> の輝度で発光するために必要な電流密度 ( 4 1 . 7 m A / c m<sup>2</sup> ) の電流を一定時間流し続け、輝度の経時変化を調べた。その結果、1 4 0 0 時間経過時における輝度は、初期状態における輝度の 8 9 % を保っており、輝度の半減には至らなかった。このことから、本発明の発光素子は、発光時間に伴う輝度の減少が小さく、素子寿命が良好であることが分かった。

#### 【0 1 9 6】

##### 《実施例 3》

本実施例では、α－N P D および A l q<sub>3</sub> の 2 種類の材料をホスト材料として用いた発光素子の例について説明する。本実施例の素子は、発光層 5 1 3 を下記のとおりの構成とした以外は、実施例 2 と同様にして作製した。

#### 【0 1 9 7】

発光層 5 1 3 は、α－N P D の蒸着レートを 0 . 4 n m / s に設定し、また、A l q<sub>3</sub> の蒸着レートを 0 . 1 n m / s に設定した状態で、さらに前記構造式 ( 1 6 ) で表される I r ( F d p q )<sub>2</sub> ( a c a c ) を蒸発させる 3 元蒸着により形成した。この時、I r ( F d p q )<sub>2</sub> ( a c a c ) の添加量が α－N P D に対して 8 質量 % となるように設定した。また、膜厚は 3 0 n m になるようにした。ここで、α－N P D および A l q<sub>3</sub> は、ホスト材料として機能する。

#### 【0 1 9 8】

また、作製した発光素子を窒素雰囲気下のグローブボックス内に移動し、同グローブボックスにてシール材を用いて封止を行った。発光素子を封止後、グローブボックス外に取



り出し、室温（約 25℃）にて初期状態における電流密度－輝度特性、電圧－輝度特性、輝度－電流効率特性について調べた。また、定電流駆動による連続点灯試験を行い、素子寿命について調べた。

#### 【0199】

先ず、作製した発光素子の初期特性を図 13 に示す。図 13（a）は電流密度－輝度特性を、図 13（b）は電圧－輝度特性を、図 13（c）は輝度－電流効率特性を表す。その結果、7.6V の電圧を印加した時に、510 cd/m<sup>2</sup> の輝度で発光し、その時の発光効率は 1.3 cd/A であることが分かった。なお、発光スペクトルのピーク波長は 640 nm であった。また、CIE 色度座標は（x、y）＝（0.70、0.30）であり、Ir（Fdpq）<sub>2</sub>（acac）に由来する極めて色純度の高い赤色発光を示すことが分かった。

#### 【0200】

次に、定電流駆動による連続点灯試験を行った。試験方法としては、初期状態において 510 cd/m<sup>2</sup> の輝度で発光するために必要な電流密度（37.8 mA/cm<sup>2</sup>）の電流を一定時間流し続け、輝度の経時変化を調べた。その結果、1200 時間経過時における輝度は、初期状態における輝度の 90% を保っており、輝度の半減に至らなかった。このことから、本発明の発光素子は、発光時間に伴う輝度の減少が小さく、素子寿命が良好であることが分かる。

#### 【0201】

##### 《実施例 4》

本実施例 4 では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図 14 を用いて説明する。なお、図 14（A）は、発光装置を示す上面図、図 14（B）は図 14（A）中 A－A' 線断面図（A－A' で切断した断面図）である。点線で示された 601 は駆動回路部（ソース側駆動回路）、602 は画素部、603 は駆動回路部（ゲート側駆動回路）である。また、604 は封止基板、605 はシール材であり、シール材 605 で囲まれた内側 607 は、空間になっている。

#### 【0202】

なお、608 は、ソース側駆動回路 601 およびゲート側駆動回路 603 に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となる FPC（フレキシブルプリントサーキット）709 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは FPC しか図示していないが、この FPC にはプリント配線基盤（PWB）が取り付けられていてもよい。本発明の発光装置には、発光装置本体だけの場合はもちろん、それに FPC もしくは PWB が取り付けられた状態をも含むものとする。

#### 【0203】

次に、断面構造について図 14（B）を用いて説明する。基板 610 上には駆動回路部および画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路 601 と、画素部 602 が示されている。

#### 【0204】

なお、ソース側駆動回路 601 は n チャネル型 TFT 623 と p チャネル型 TFT 624 とを組み合わせた CMOS 回路が形成される。また、駆動回路を形成する TFT は、公知の CMOS 回路、PMOS 回路もしくは NMOS 回路で形成してもよい。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示しているが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

#### 【0205】

また、画素部 602 はスイッチング用 TFT 611 と、電流制御用 TFT 612 とそのドレインに電氣的に接続された第 1 の電極 613 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 613 の端部を覆って絶縁物 614 が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

#### 【0206】

また、成膜性を良好なものとするため、絶縁物 614 の上端部または下端部に曲率を有

する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 6 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 6 1 4 の上端部のみに曲率半径 ( $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 6 1 4 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、あるいは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。さらには、絶縁物 6 1 4 の材料として有機物に限らず無機物が用いることができ、例えば酸化珪素、酸化窒素等を用いることができる。

#### 【0207】

第 1 の電極 6 1 3 上には、発光物質を含む層 6 1 6、および第 2 の電極 6 1 7 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 6 1 3 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、インジウムスズ酸化物からなる膜、酸化珪素を含むインジウムスズ酸化物からなる膜、インジウム亜鉛酸化物からなる膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

#### 【0208】

また、発光物質を含む層 6 1 6 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、またはインクジェット法によって形成される。発光物質を含む層 6 1 6 には、本発明の有機金属錯体が含まれる。また、これらの有機金属錯体に組み合わせて用いる材料としては、低分子系材料、中分子材料（オリゴマー、 dendrimer を含む）、または高分子系材料であってもよい。また、発光物質を含む層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

#### 【0209】

さらに、発光物質を含む層 6 1 6 上に形成される第 2 の電極（陰極）6 1 7 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料、例えば Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金である Mg:Ag、Mg:In、Al:Li、または  $\text{CaF}_2$ 、CaN 等の金属化合物を用いればよい。なお、発光物質を含む層 6 1 6 で生じた光が第 2 の電極 6 1 7 を透過させる場合には、第 2 の電極（陰極）6 1 7 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（酸化インジウム酸化スズ合金（ITO）、酸化インジウム酸化亜鉛合金（ $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO）、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのがよい。

#### 【0210】

さらに、シール材 6 0 5 で封止基板 6 0 4 を素子基板 6 1 0 と貼り合わせることで、素子基板 6 0 1、封止基板 6 0 4、およびシール材 6 0 5 で囲まれた空間 6 0 7 に発光素子 6 1 8 が備えられた構造になっている。なお、空間 6 0 7 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール材 6 0 5 で充填される構成も含むものとする。

#### 【0211】

なお、シール材 6 0 5 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板 6 0 4 に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

#### 【0212】

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。以上のような、本発明を用いた発光装置は、本発明の発光素子の発光効率がよく長時間駆動が可能であることから、低消費電力であり、長寿命なものである。

#### 【0213】

《実施例 5》

本実施例５では、本発明で発光素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。本発明を適用した発光装置が低消費電力であり、長寿命なものであることから、当該発光装置を用いた電気器具においても、例えば表示部や照明部に係る電力を軽減し、長時間使用可能となる。

#### 【０２１４】

本発明を用いて形成される発光装置を用いて作製された電気器具として、テレビジョン、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話器、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはデジタルビデオディスク（ＤＶＤ）等の記録媒体を再生し、その画像を表示する表示装置を備えた装置）、照明器具などが挙げられる。電気器具のいくつかの具体例を図１５により説明する。本発明の発光装置を用いた電気器具はこれら例示の具体例に限定されない。

#### 【０２１５】

図１５（Ａ）は表示装置であり、筐体１００１、支持台１００２、表示部１００３、スピーカー部１００４、ビデオ入力端子１００５等を含む。本発明を用いて形成される発光装置をその表示部１００３に用いることにより作製される。なお、表示装置は、パソコン用、ＴＶ放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

#### 【０２１６】

図１５（Ｂ）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体１２０１、筐体１２０２、表示部１２０３、キーボード１２０４、外部接続ポート１２０５、ポインティングマウス１２０６等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部１２０３に用いることにより作製される。

#### 【０２１７】

図１５（Ｃ）はビデオカメラであり、本体１３０１、表示部１３０２、筐体１３０３、外部接続ポート１３０４、リモコン受信部１３０５、受像部１３０６、バッテリー１３０７、音声入力部１３０８、操作キー１３０９、接眼部１３１０等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部１３０２に用いることにより作製される。

#### 【０２１８】

図１５（Ｄ）は卓上照明器具であり、照明部１４０１、傘１４０２、可変アーム１４０３、支柱１４０４、台１４０５、電源１４０６を含む。本発明の発光素子を用いて形成される発光装置を照明部１４０１に用いることにより作製される。なお、照明器具には天井固定型の照明器具または壁掛け型の照明器具なども含まれる。

#### 【０２１９】

また、図１５（Ｅ）は携帯電話器（機）であり、本体１５０１、筐体１５０２、表示部１５０３、音声入力部１５０４、音声出力部１５０５、操作キー１５０６、外部接続ポート１５０７、アンテナ１５０８等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部１５０３に用いることにより作製される。

#### 【０２２０】

以上のようにして、本発明の発光素子、発光装置を有する電気器具を得ることができる。また、以上のような本発明を用いた電気器具は、本発明の発光素子の発光効率がよく長時間駆動が可能であることから、低消費電力であり、長時間使用が可能であることから経済的でもある。

#### 【０２２１】

#### 《実施例６》

本実施例では、本発明の発光材料と他の発光材料とを用いて白色の発光素子を構成する場合について説明する。

#### 【０２２２】

本発明の発光材料を用いて、白色の発光素子を構成するためには、第１の電極と第２の



電極間に複数の発光領域を設け、全体として白色発光が得られるように各発光領域の発光色を調整する必要がある。なお、本発明の発光材料は赤色系燐光材料であり、他の発光材料と接するように発光領域を構成すると、発光材料間でエネルギー移動が起こってしまい、どちらかの発光材料の発光色のみが強く発光し、他方の発光材料の発光色が弱く発光してしまう現象が起こる可能性がある。この発光色のアンバランスを改善するため、発光領域の間に間隔層を設けてもよい。間隔層は透光性を有している必要があり、電子輸送性材料で構成しても、ホール輸送性材料で構成してもよい。具体的には、実施の形態で示した電子輸送性材料、ホール輸送性材料を用いればよい。

#### 【0223】

次に、2つの発光領域を設けた場合の白色発光素子の構成の一例を図16に示す。図16において、第一の電極2001と第二の電極2005との間に、第一の発光領域2002と第二の発光領域2004が存在し、第一の発光領域2002と第二の発光領域2004の間に、間隔層2003が存在する。第一の発光領域2002に青緑系の発光材料を用い、第二の発光領域2004に本発明の燐光材料を用いることで、全体として白色発光を得ることが可能である。

#### 【0224】

第二の発光領域2002を構成する青緑系の発光材料としては、ペリレン、2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレン（略称：TBP）、4,4'-ビス[2-ジフェニルビニル]ビフェニル（略称：DPVBi）、4,4'-ビス[2-(N-エチルカルバゾール-3-イル)ビニル]ビフェニル（略称：BCzVBi）、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム（略称：BALq）、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-クロロガリウム（略称：GAmq2Cl）、などの蛍光材料、ビス[2-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ピリジナト-N,C2']イリジウム(IrI)ピコリナート（略称：Ir(CF3ppy)2(pic)）、ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2']イリジウム(IrI)アセチルアセトナート（略称：FIr(aca)）、ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2']イリジウム(IrI)ピコリナート（略称：FIr(pic)）などの燐光材料が挙げられる。

#### 【0225】

図16の具体的な構成について説明する。基板2000上に第一の電極2001であるITOを110nmの膜厚で形成する。

#### 【0226】

次に、第一の発光領域2002を形成する。具体的には、ホール注入性材料であるDNTPDを50nm、ホール輸送性材料である $\alpha$ -NPDを30nm形成する。その後、本発明の赤色系燐光材料であるIr(Fdpq)2(aca)と $\alpha$ -NPDとを、Ir(Fdpq)2(aca)が8質量%となるように共蒸着法により30nmの膜厚で形成する。

#### 【0227】

次に、間隔層2003としてCBPを5nmの膜厚で形成する。その後、第二の発光領域2004を形成する。具体的には、青緑色燐光材料であるIr(CF3ppy)2(pic)と、CBPとを、Ir(CF3ppy)2(pic)が8質量%となるように25nmの膜厚で形成する。次に、ホールブロック材料（かつ電子輸送材料）であるBCPを10nm形成し、さらに、電子輸送層としてAlqを20nm形成する。その後、電子注入層として、フッ化カルシウム（略称：CaF2）を1nmの膜厚で形成する。

#### 【0228】

その後、第二の電極2005としてAlを150nm成膜する。

#### 【0229】

これにより、本発明の燐光材料と青緑色燐光材料とを用いた白色光素子が得られる。図16の構成では、間隔層2003としてバイポーラ性の材料を用いたが、これに限らず、ホール輸送性材料、電子輸送材料、ホールブロック材料等を用いてもよい。また、本実施

例では、発光領域が2つの場合の例を示したが、全体として白色発光を得るために、より多くの発光領域を設けてもよい。

#### 【0230】

また青緑色蛍光材料を用いて白色発光素子を形成する場合には、第一の電極2001としてITOを110nm、ホール注入性材料であるDNTPDを50nm、ホール輸送性材料である $\alpha$ -NPDを30nm形成し、第一の発光領域2002として、本発明の赤色系燐光材料であるIr(Fdpq)<sub>2</sub>(acac)とA-NPDとを、Ir(Fdpq)<sub>2</sub>(acac)が8質量%となるように共蒸着法により30nmの膜厚で形成する。その後、間隔層2003としてCBPを5nmの膜厚し、第二の発光領域2004として青緑色蛍光材料であるペリレンと、BA1qとを、ペリレンが1質量%となるように25nmの膜厚で形成する。次に、電子輸送層としてAlqを30nm形成する。その後、電子注入層として、CaF<sub>2</sub>を1nm蒸着し、最後に第二の電極2005としてAlを150nm成膜する。これにより、本発明の赤色系燐光材料と青緑色蛍光材料とを用いて白色発光素子を得ることができる。

#### 【0231】

##### 《実施例7》

本実施例では、本発明の燐光材料を用いた白色発光素子の実施例6とは異なる構成について図17を用いて説明する。

#### 【0232】

図17において、第一の電極3001と第二の電極3007との間に、第一の発光領域3002、第二の発光領域3004、第三発光領域3006が存在し、第一の発光領域3002と第二の発光領域3004の間にキャリアを発生する層3003が、第二の発光領域3004と第三の発光領域3006の間にキャリアを発生する層3005が存在する。第一の発光領域2002、第二の発光領域2004、第三の発光領域に、本発明の燐光材料、青系の発光材料、緑系の発光材料を用いることで、全体として白色発光を得ることが可能である。

#### 【0233】

青色系の発光材料としては、ペリレン、2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレン(略称:TBPh)、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(略称:TPB)、9,9'-ビアントリル(略称:BiAnt)、9,10-ジフェニルアントラセン(略称:DPAn)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNAn)、9,10-ジ(2-ナフチル)-2-tert-ブチルアントラセン(略称:t-BuDNAn)、などの蛍光材料、ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2']イリジウム(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、ビス(1-ピラゾリル)ボラート(略称:FIr6)、などの燐光材料を挙げられる。

#### 【0234】

緑色系の発光材料としては、クマリン6、クマリン545T、9,10-ジメチルキナクリドン(略称:DMQd)、5,12-ジフェニルテトラセン(略称:DPTh)、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、などの蛍光材料、トリス(2-フェニルピリジナト-N,C2')イリジウム(略称:Ir(ppy)<sub>3</sub>)、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C2')イリジウム(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac))、ビス[2-(4-メチルフェニル)ピリジナト-N,C2']イリジウム(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac))、などの燐光材料が挙げられる。

#### 【0235】

また、キャリアを発生する層としては、透明導電膜を用いることができ、具体的には、インジウム錫酸化物(略称:ITO)、または珪素を含有したインジウム錫酸化物、2~20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム等が挙げられる。

#### 【0236】

図17の具体的な構成について説明する。基板3000上に第一の電極であるITOを

110nmの膜厚で形成し、次に、第一の発光領域3002を形成する。具体的には、ホール注入性材料として $\alpha$ -NP Dと酸化モリブデンとを質量比が1:0.25となるように共蒸着法により膜厚50nmで形成し、ホール輸送性材料である $\alpha$ -NP Dを10nm形成する。次に、第一の発光領域3002として本発明の赤色系燐光材料であるIr(Fdpq)<sub>2</sub>(acac)とAlqとを、Ir(Fdpq)<sub>2</sub>(acac)が8質量%となるように共蒸着法により37.5nmの膜厚で形成する。電子輸送性材料としてAlq<sub>3</sub>を27.5nm、電子注入性材料としてBCPとLiとを質量比が1:0.005となるよう共蒸着法により10nmの膜厚で形成する。次に、透明導電膜3003としてITOを20nmの膜厚で形成する。

#### 【0237】

透明導電膜3003上に、第二の発光領域3004を形成する。具体的には、正孔注入層として $\alpha$ -NP Dと酸化モリブデンとを質量比が1:0.25となるように共蒸着法により膜厚50nmで形成し、ホール輸送性材料である $\alpha$ -NP Dを10nm形成する。次に、第2の発光領域として緑色系発光材料として、クマリン6とAlqとを、共蒸着法により37.5nmの膜厚で形成する。次に、電子輸送層としてAlqを27.5nm形成し、電子注入性材料としてBCPとLiとを質量比が1:0.005となるよう共蒸着法により10nmの膜厚で形成する。次に、透明導電膜3003としてITOを20nmの膜厚で形成する。

#### 【0238】

透明導電膜3005上に、同様に第三の発光領域3006を形成する。具体的には、正孔注入層として $\alpha$ -NP Dと酸化モリブデンとを質量比が1:0.25となるように共蒸着法により膜厚50nmで形成し、ホール輸送性材料である $\alpha$ -NP Dを10nm形成する。次に、第2の発光領域として青色系発光材料として、t-BuDNAを37.5nmの膜厚で形成する。次に、電子輸送層としてAlqを27.5nm形成し、電子注入性材料としてBCPとLiとを質量比が1:0.005となるよう共蒸着法により10nmの膜厚で形成する。そして、第2の電極3007としてアルミニウムを200nmの膜厚で形成する。これにより、本発明の赤色系燐光材料を導入した白色発光素子を得ることができる。

#### 【0239】

本実施例では、発光領域が3つの場合の例を示したが、全体として白色発光を得るために、発光領域を2つ設けてもよいし、4つ以上を設けてもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0240】

【図1】 本発明の発光素子の素子構造を説明する図

【図2】 本発明の発光素子の素子構造を説明する図

【図3】 発光装置について説明する図

【図4】 合成例1で得られた有機金属錯体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図

【図5】 合成例2で得られた有機金属錯体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図

【図6】 合成例3で得られた有機金属錯体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図

【図7】 合成例4で得られた有機金属錯体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図

【図8】 合成例5で得られた有機金属錯体の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図

【図9】 実施例1における発光素子の素子構造および作製方法を説明する図

【図10】 実施例1で作製した発光素子の初期特性を示す図

【図11】 実施例2におけるホスト材料を用いた発光素子の素子構造およびその作製方法を説明する図

- 【図 1 2】 実施例 2 で作製した発光素子の初期特性を示す図
- 【図 1 3】 実施例 3 で作製した発光素子の初期特性を示す図
- 【図 1 4】 画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について説明する図
- 【図 1 5】 本発明を適用した電子器具の具体例について説明する図
- 【図 1 6】 実施例 6 における発光素子の素子構造および作製方法を説明する図
- 【図 1 7】 実施例 7 における発光素子の素子構造および作製方法を説明する図

【符号の説明】

【 0 2 4 1 】

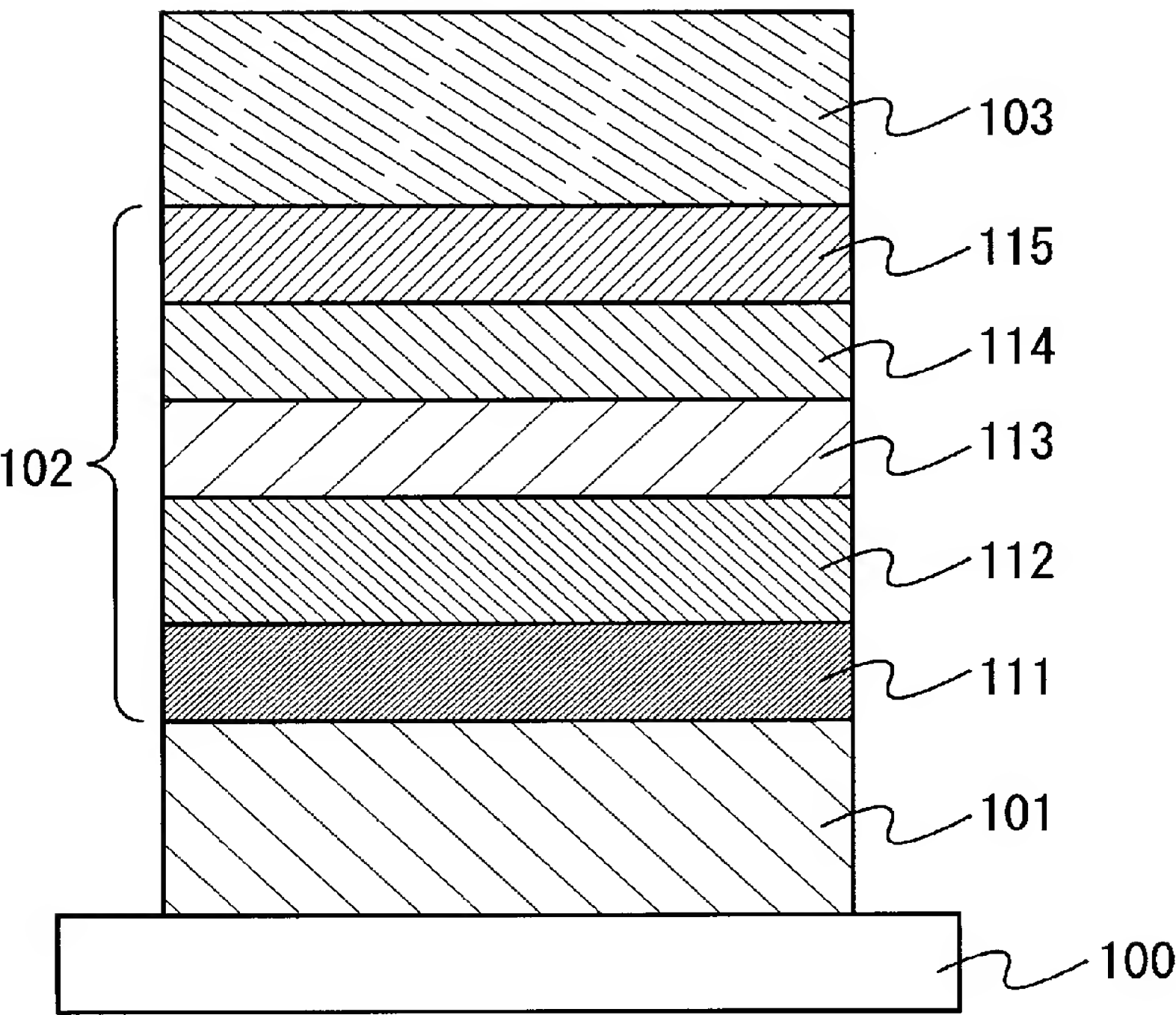
- 1 0 0 基板
- 1 0 1 第 1 の電極
- 1 0 2 発光物質を含む層
- 1 0 3 第 2 の電極
- 1 1 1 ホール注入層
- 1 1 2 ホール輸送層
- 1 1 3 発光層
- 1 1 4 ホールブロッキング層
- 1 1 5 電子輸送層
- 2 0 0 基板
- 2 0 1 第 1 の電極
- 2 0 2 発光物質を含む層
- 2 0 3 第 2 の電極
- 2 1 1 電子輸送層
- 2 1 2 ホールブロッキング層
- 2 1 3 発光層
- 2 1 4 ホール輸送層
- 2 1 5 ホール注入層
- 3 0 0 基板
- 3 1 1、3 1 2 T F T
- 3 1 3 発光素子
- 3 1 4 第 1 の電極
- 3 1 5 発光物質を含む層
- 3 1 6 第 2 の電極
- 3 1 7 配線
- 4 0 0、5 0 0 基板
- 4 0 1、5 0 1 第 1 の電極（陽極）
- 4 0 2、5 0 2 発光物質を含む層
- 4 0 3、5 0 3 第 2 の電極（陰極）
- 4 1 1、5 1 1 ホール注入層
- 4 1 2、5 1 2 ホール輸送層
- 4 1 3、5 1 3 発光層
- 4 1 4、5 1 4 電子輸送層
- 4 1 5、5 1 5 電子注入層
- 6 0 1 駆動回路部（ソース側駆動回路）
- 6 0 2 画素部
- 6 0 3 駆動回路部（ゲート側駆動回路）
- 6 0 4 封止基板
- 6 0 5 シール材
- 6 0 7 シール材 6 0 5 で囲まれた内側
- 6 0 8 配線
- 6 1 0 基板



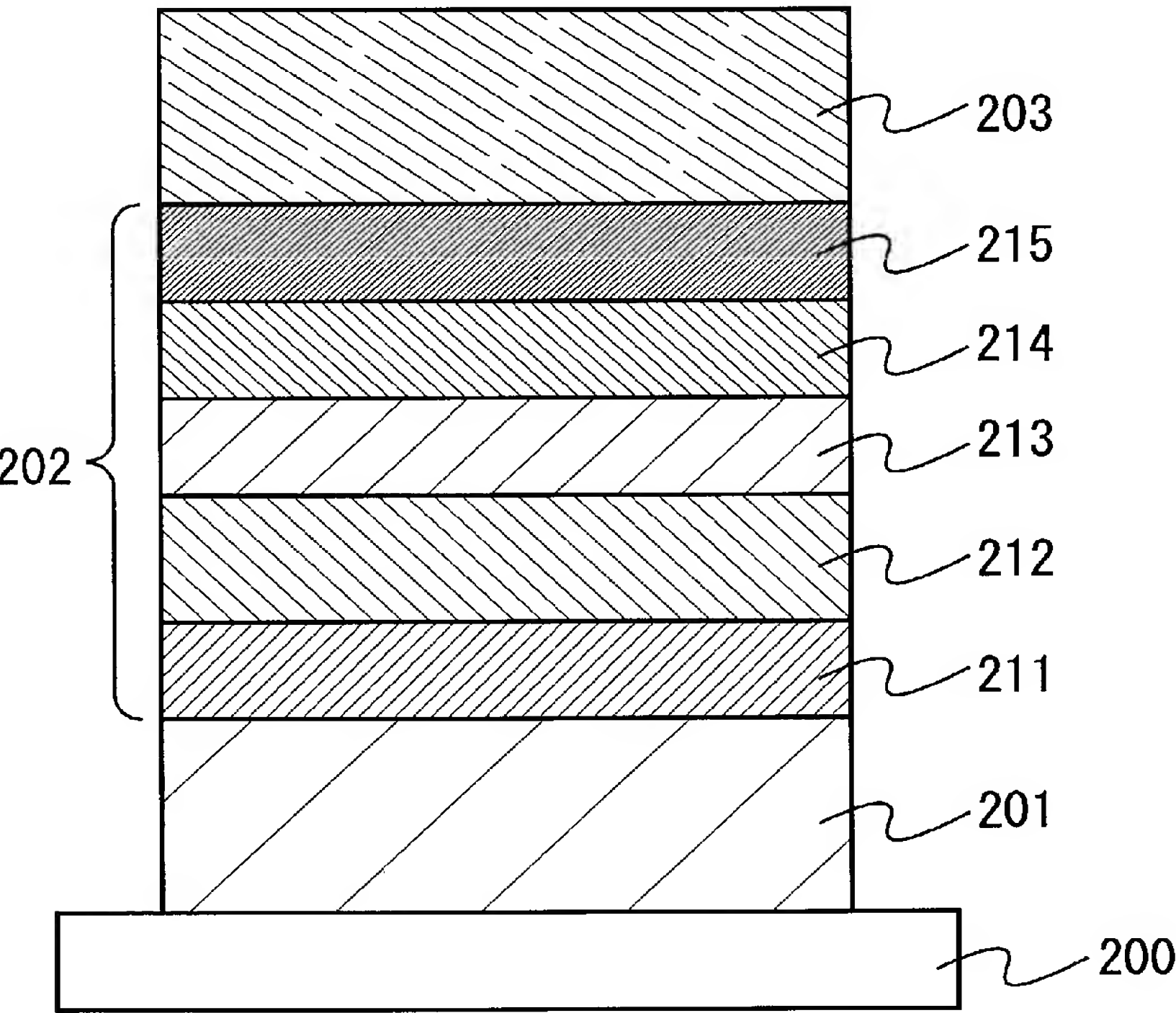
6 1 1	スイッチング用 T F T
6 1 2	電流制御用 T F T
6 1 3	第 1 の電極
6 1 4	絶縁物
6 1 6	発光物質を含む層
6 1 7	第 2 の電極
6 1 8	発光素子
6 2 3	n チャンネル型 T F T
6 2 4	p チャンネル型 T F T
7 0 9	外部入力端子となる F P C (フレキシブルプリントサーキット)
1 0 0 1	筐体
1 0 0 2	支持台
1 0 0 3	表示部
1 0 0 4	スピーカー部
1 0 0 5	ビデオ入力端子
1 2 0 1	本体
1 2 0 2	筐体
1 2 0 3	表示部
1 2 0 4	キーボード
1 2 0 5	外部接続ポート
1 2 0 6	ポインティングマウス
1 3 0 1	ビデオカメラ本体
1 3 0 2	表示部
1 3 0 3	筐体
1 3 0 4	外部接続ポート
1 3 0 5	リモコン受信部
1 3 0 6	受像部
1 3 0 7	バッテリー
1 3 0 8	音声入力部
1 3 0 9	操作キー
1 3 1 0	接眼部
1 4 0 1	卓上照明器具の照明部
1 4 0 2	傘
1 4 0 3	可変アーム
1 4 0 4	支柱
1 4 0 5	台
1 4 0 6	電源
1 5 0 1	携帯電話器の本体
1 5 0 2	筐体
1 5 0 3	表示部
1 5 0 4	音声入力部
1 5 0 5	音声出力部
1 5 0 6	操作キー
1 5 0 7	外部接続ポート
1 5 0 8	アンテナ
2 0 0 0	基板
2 0 0 1	第一の電極
2 0 0 2	第一の発光領域
2 0 0 3	間隔層
2 0 0 4	第二の発光領域



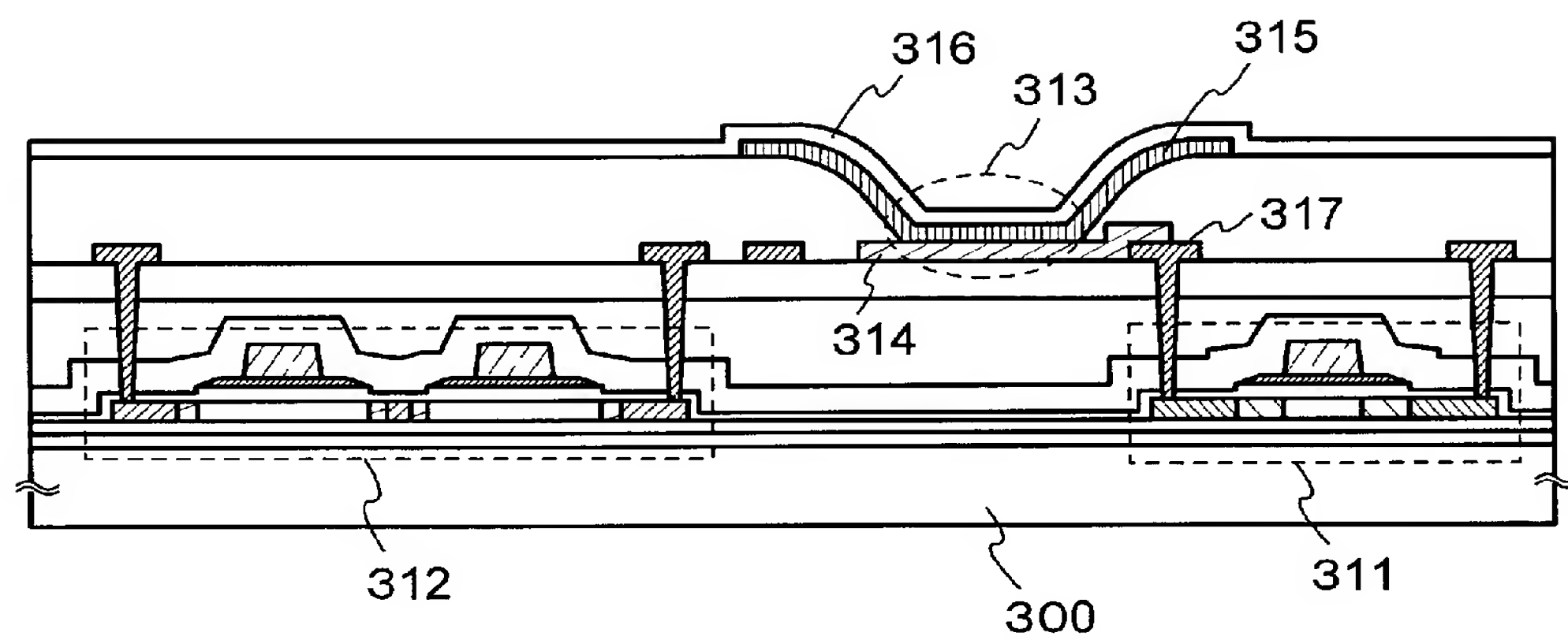
- 2 0 0 5 第二の電極
- 3 0 0 0 基板
- 3 0 0 1 第一の電極
- 3 0 0 2 第一の発光領域
- 3 0 0 3 キャリアを発生する層
- 3 0 0 4 第二の発光領域
- 3 0 0 5 キャリアを発生する層
- 3 0 0 6 第三の発光領域
- 3 0 0 7 第二の電極



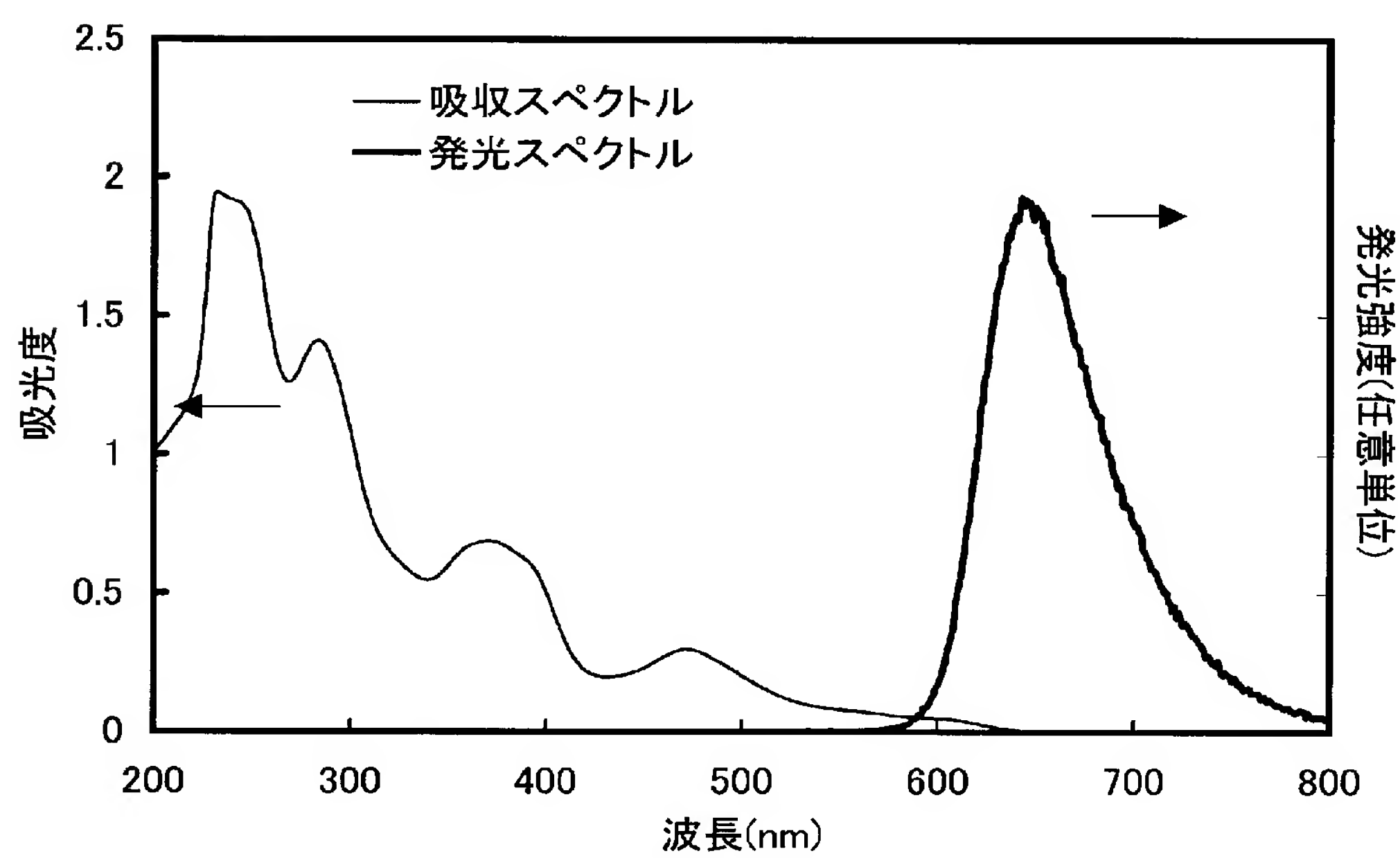
【図 2】



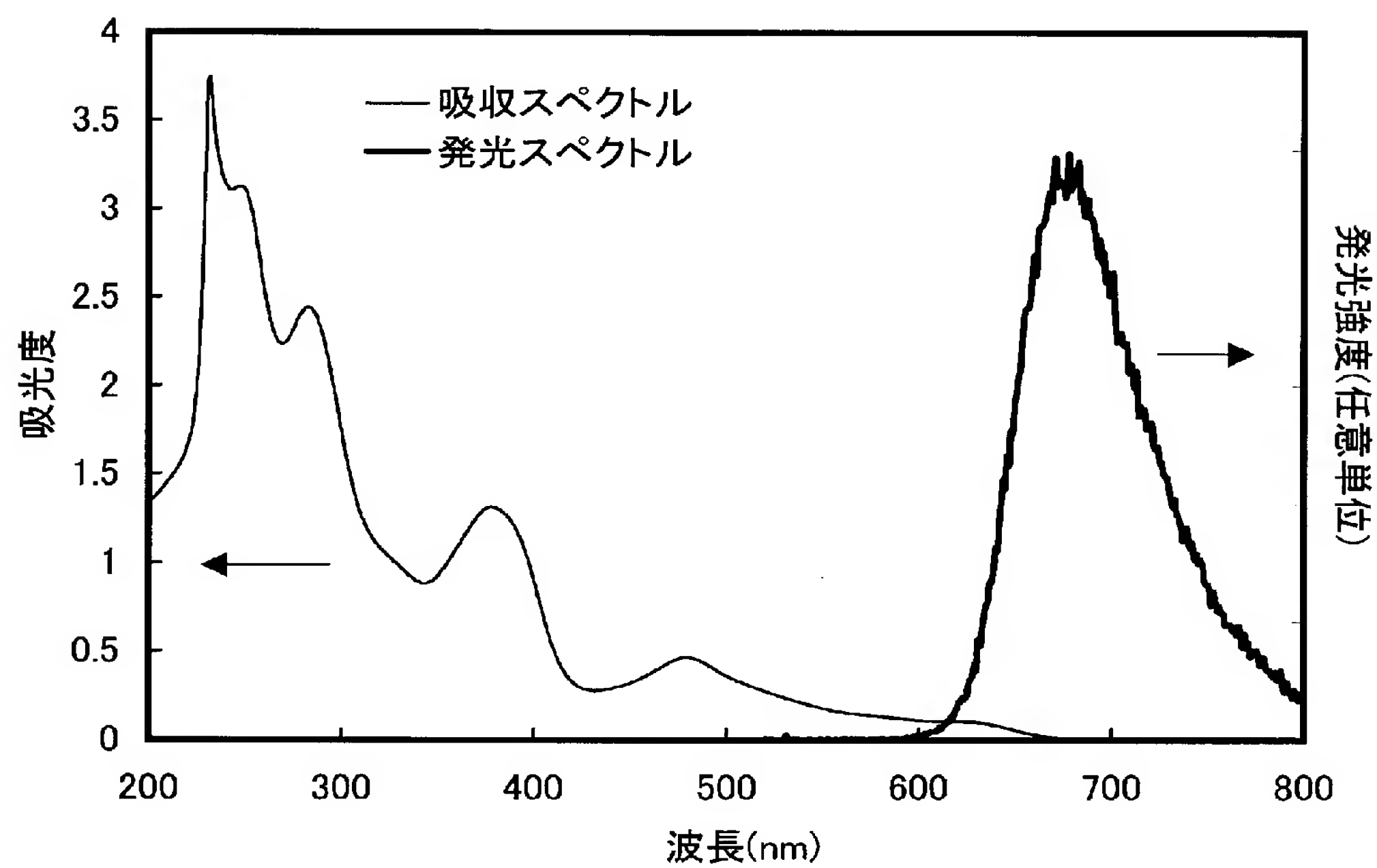
【図 3】



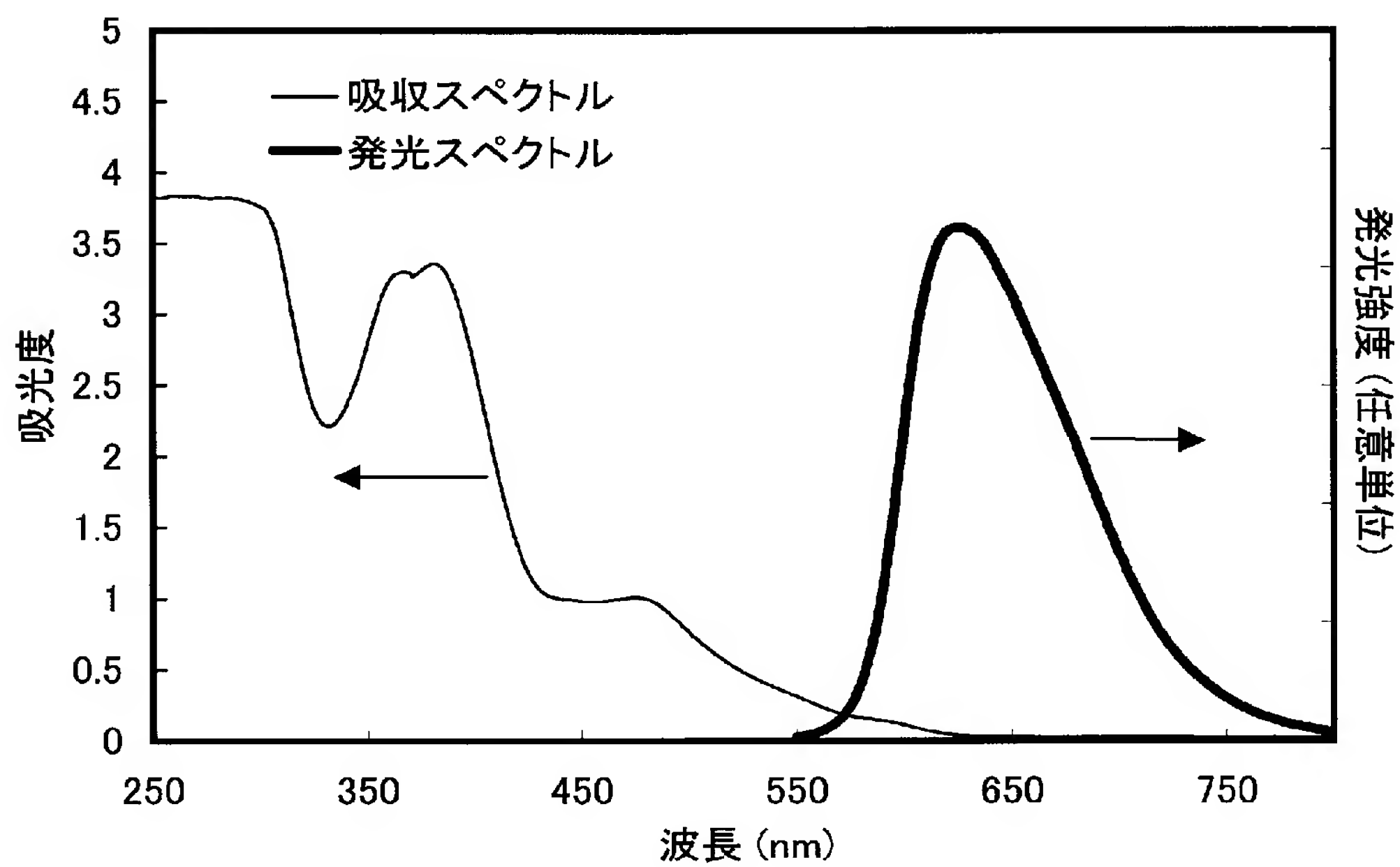
【図 4】



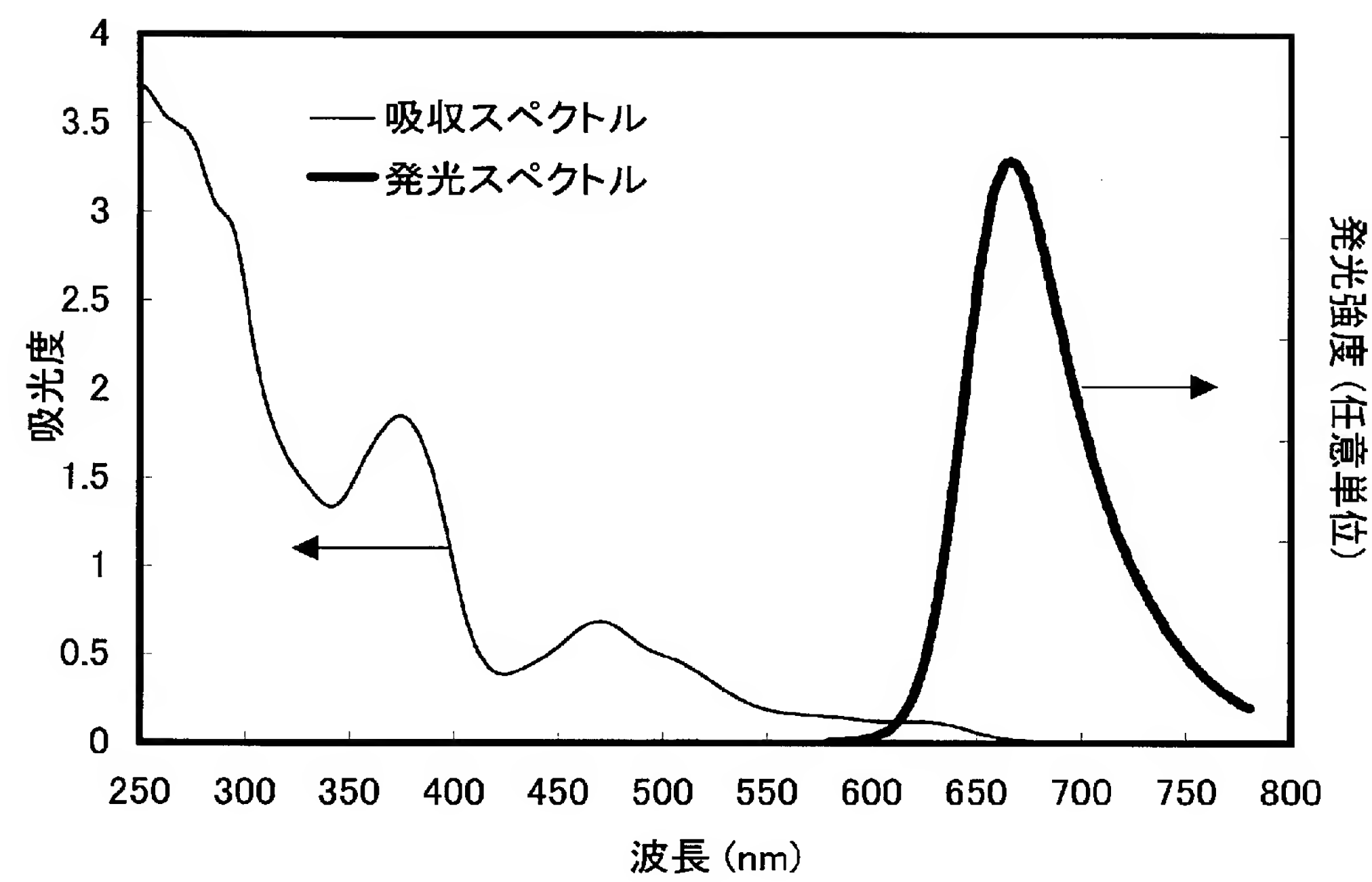
【図 5】



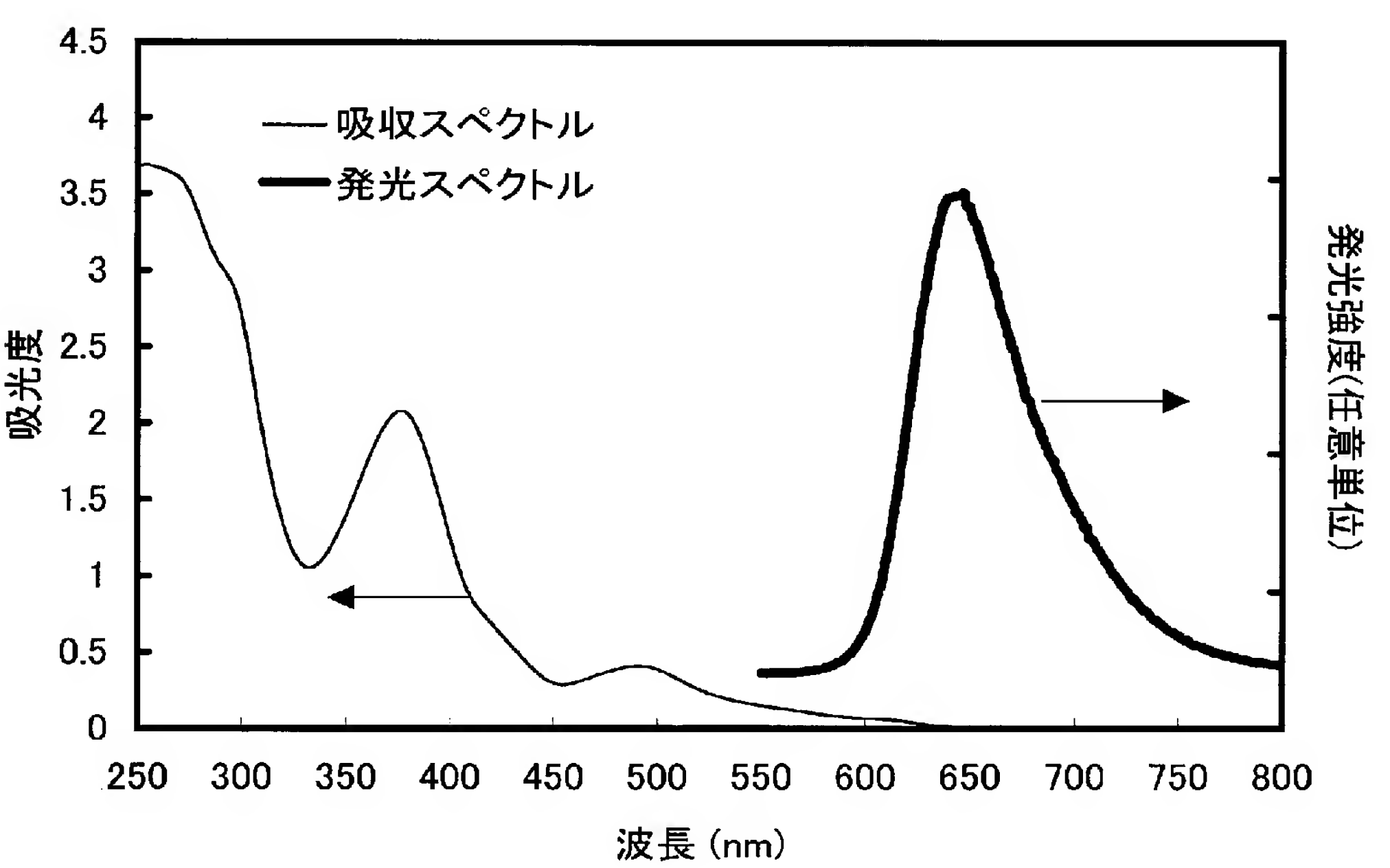
【図 6】

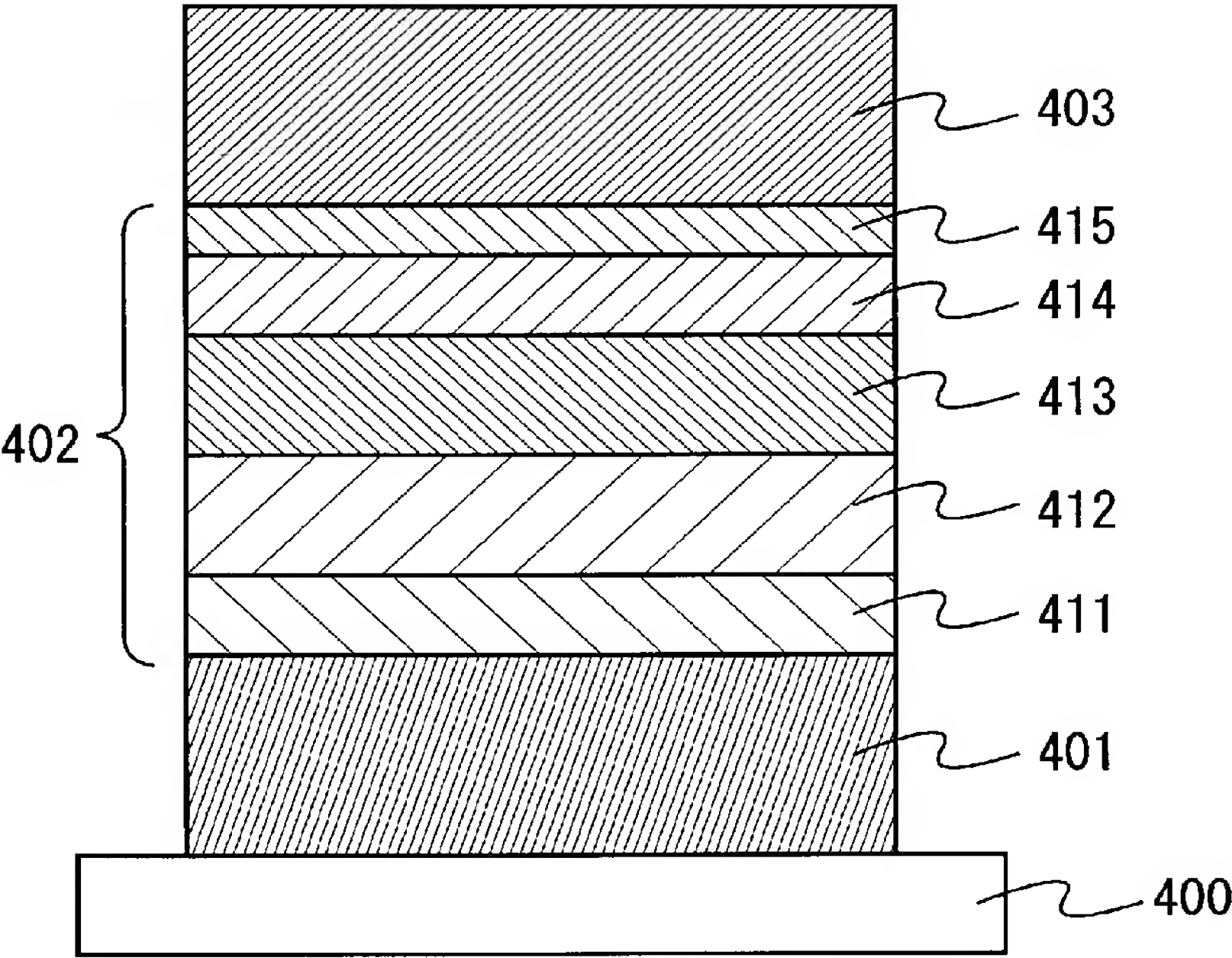


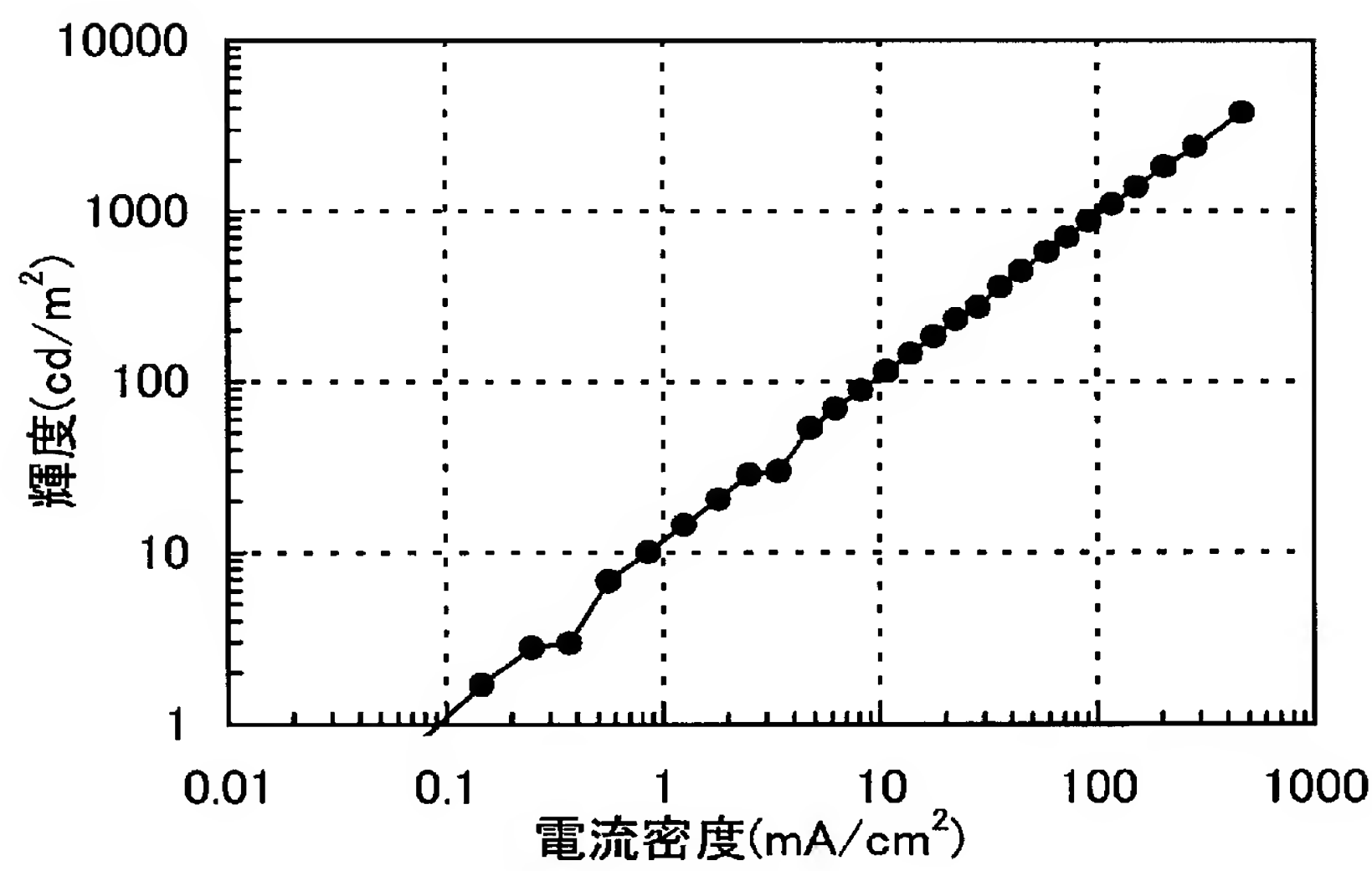
【 図 7 】



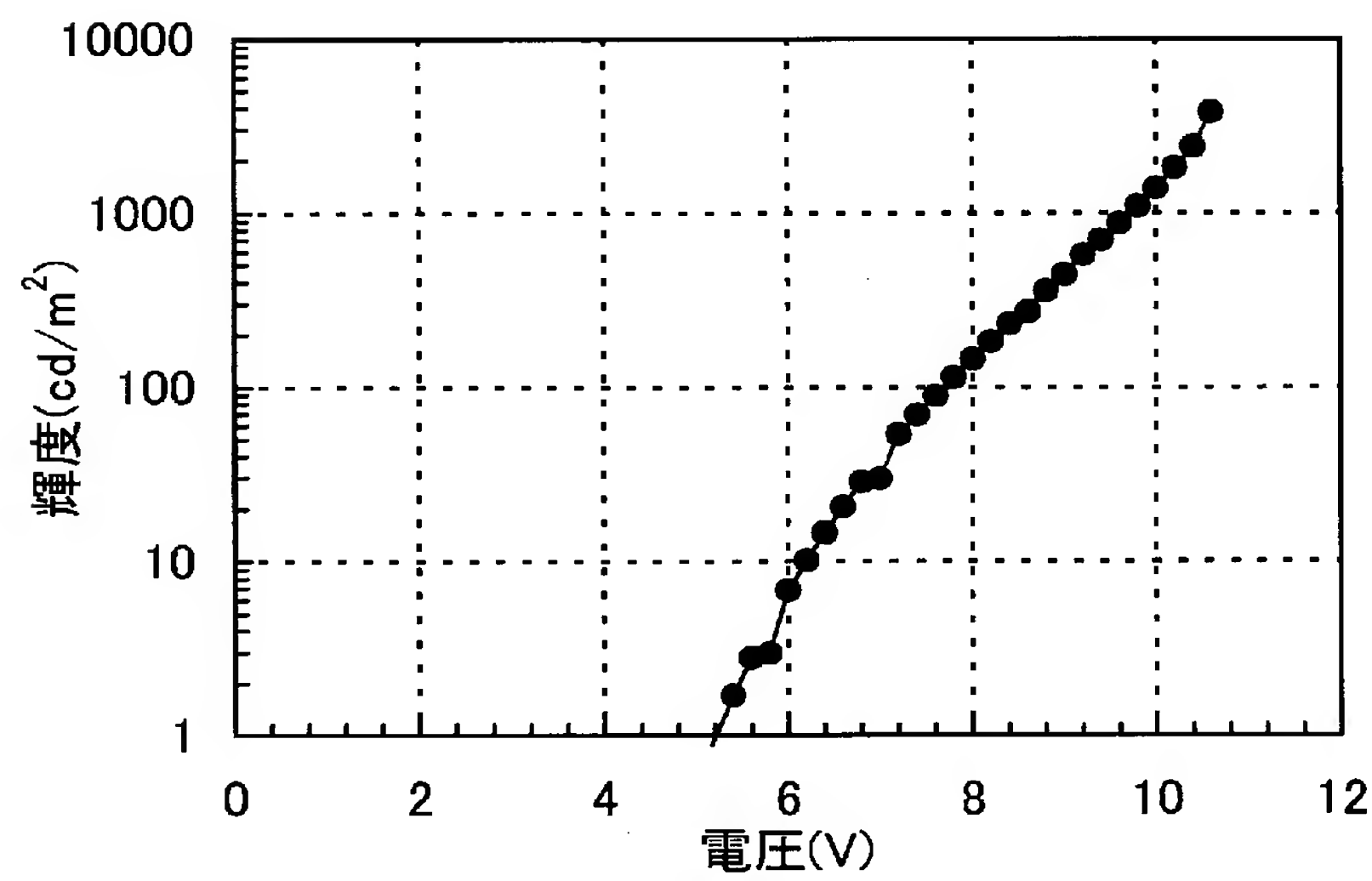
【 図 8 】



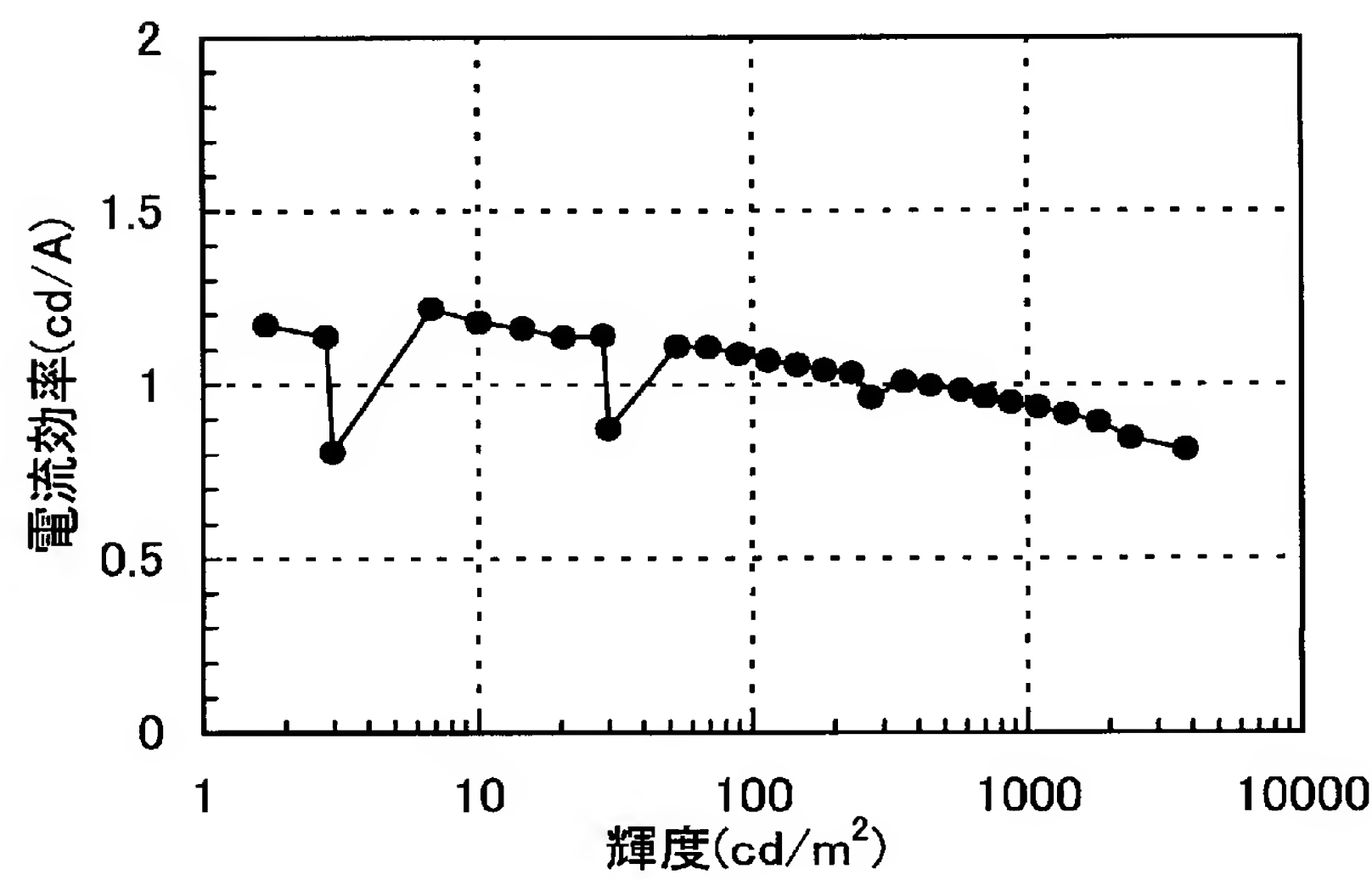




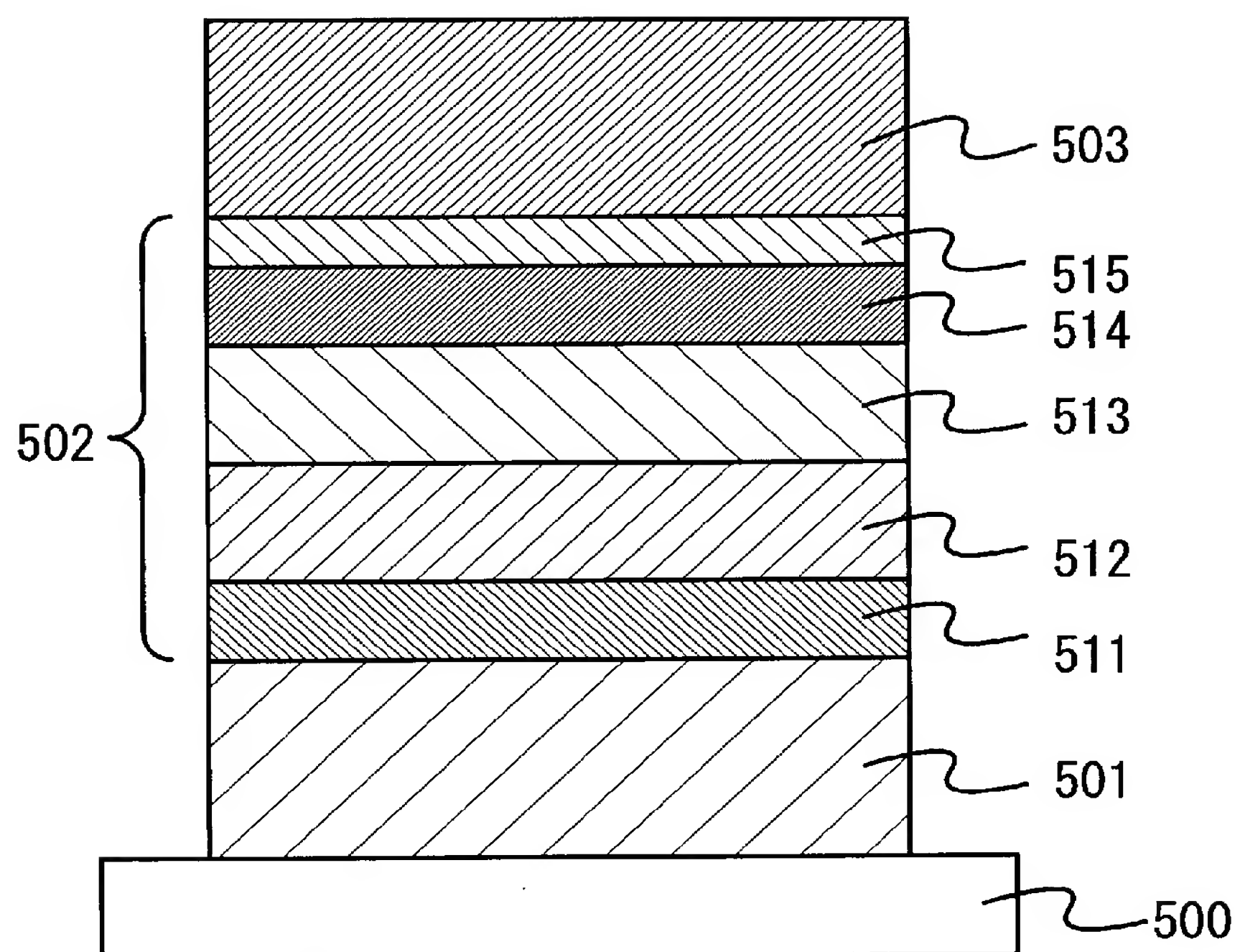
(a)



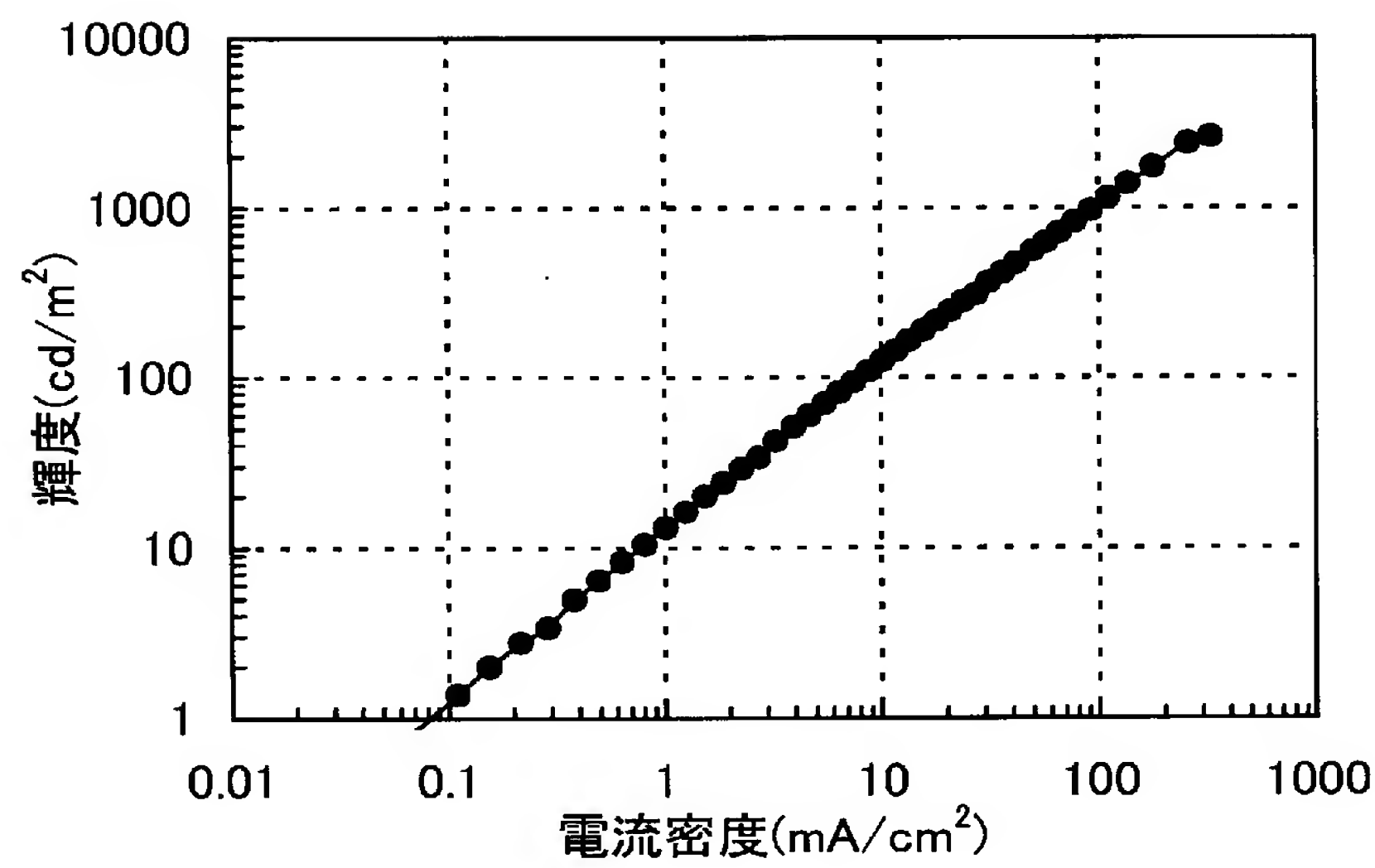
(b)



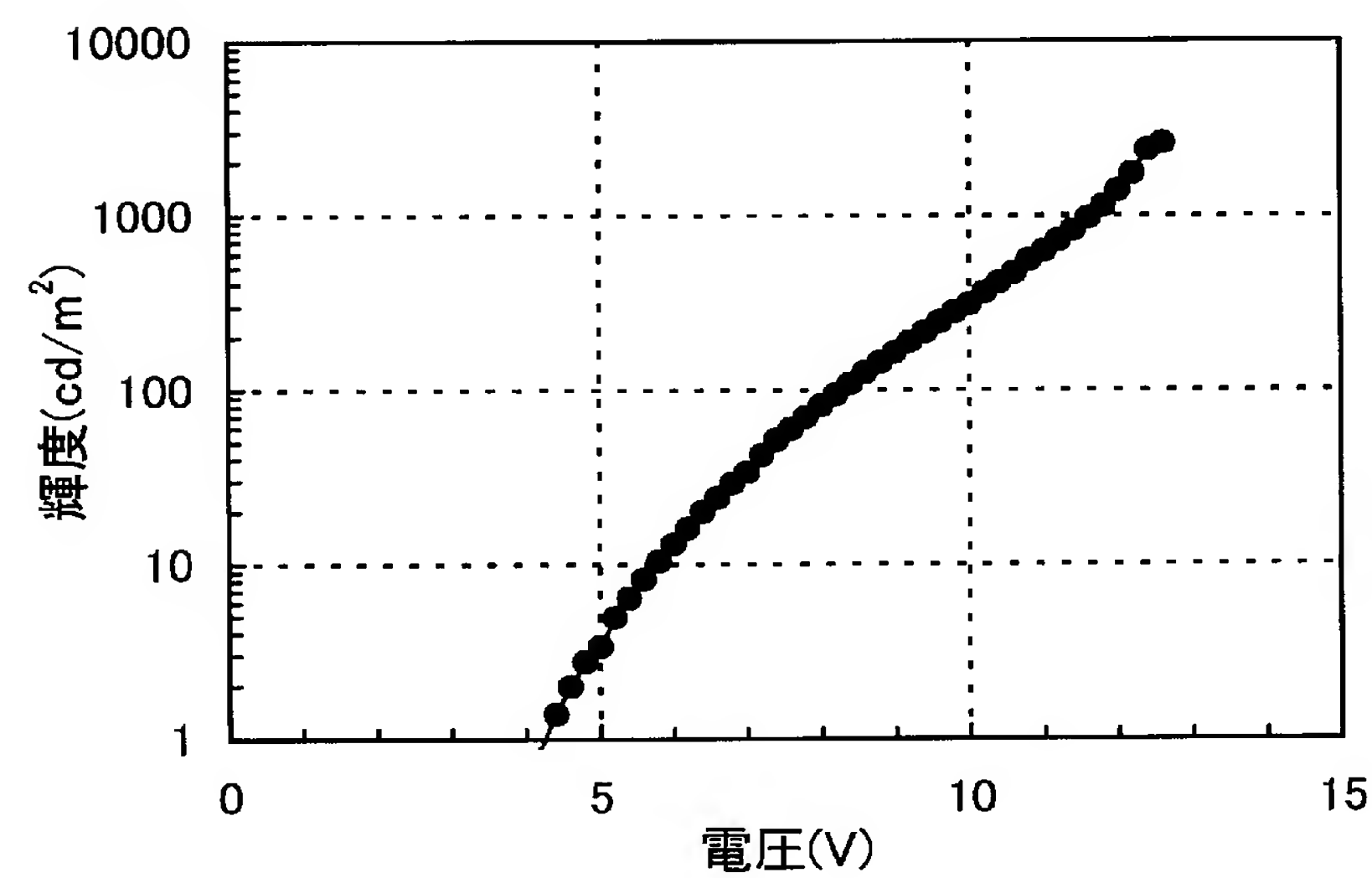
(c)



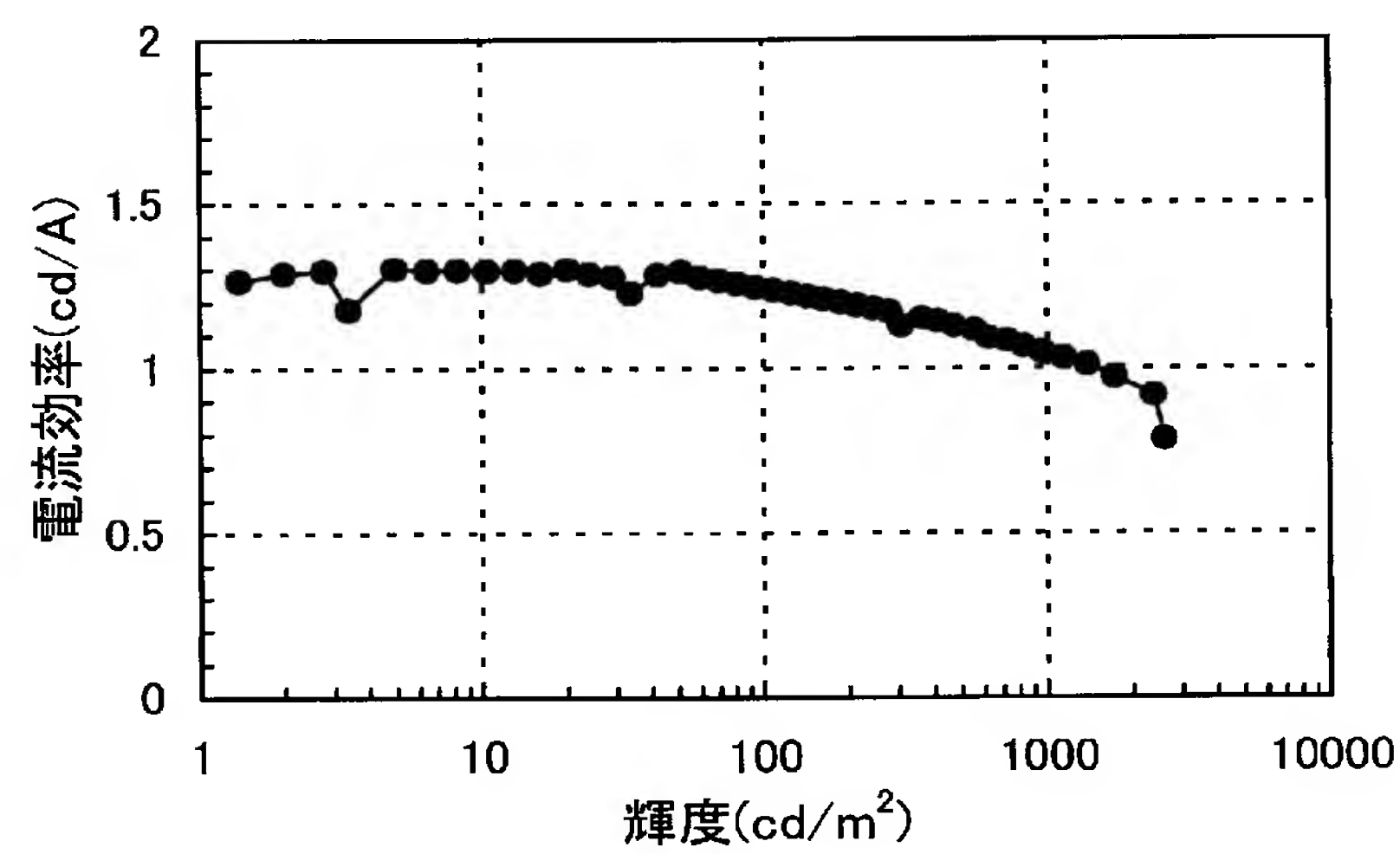




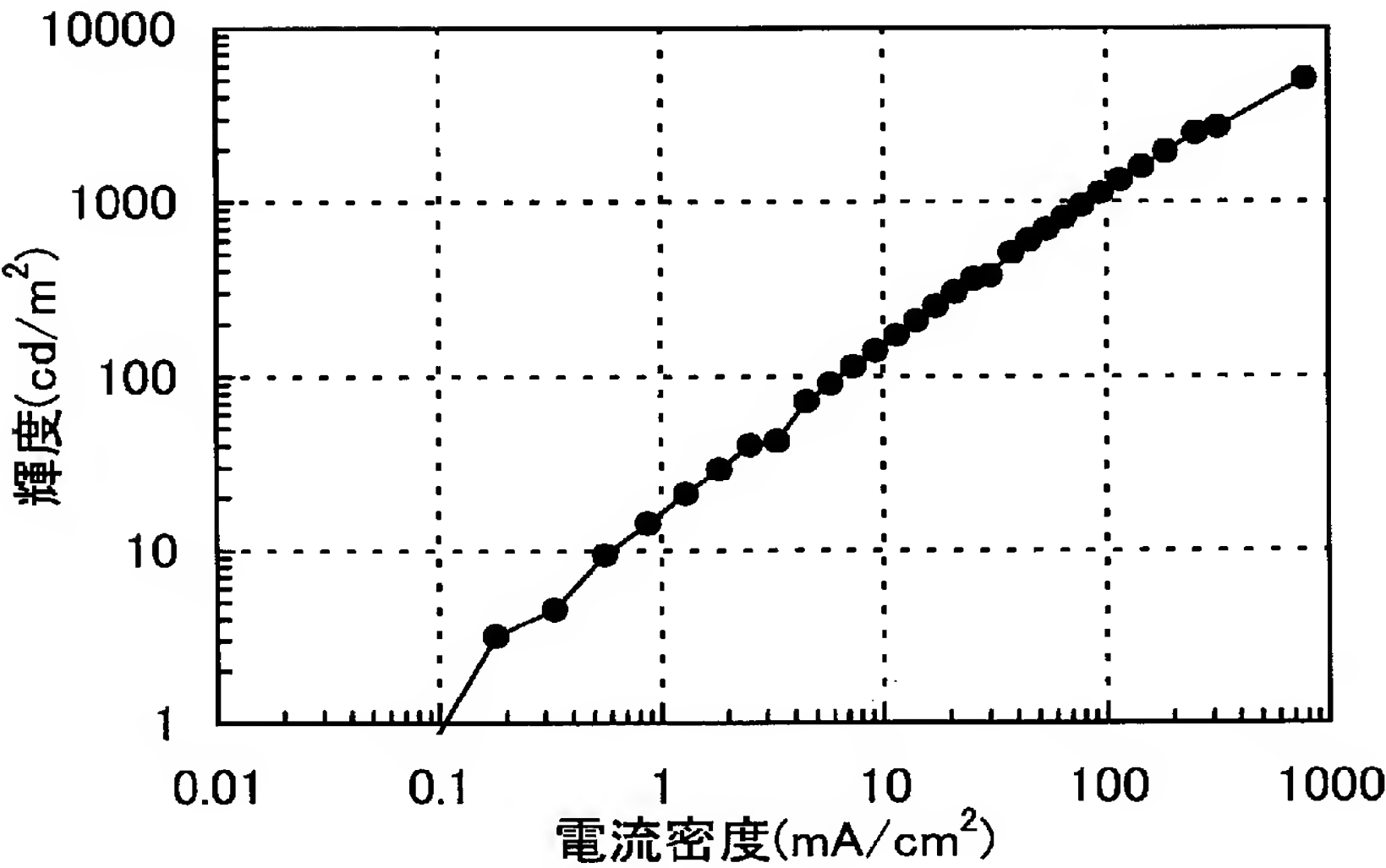
(a)



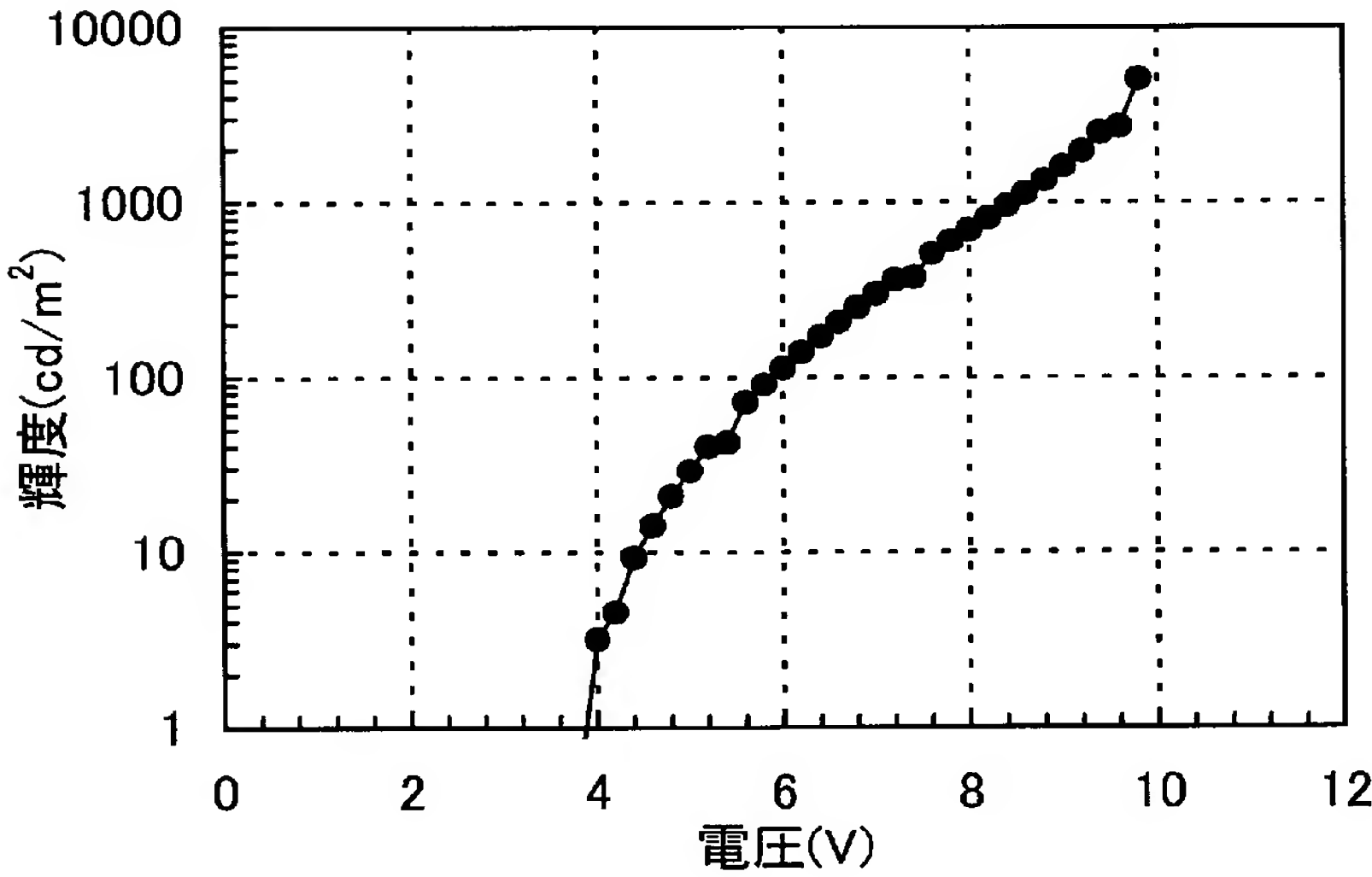
(b)



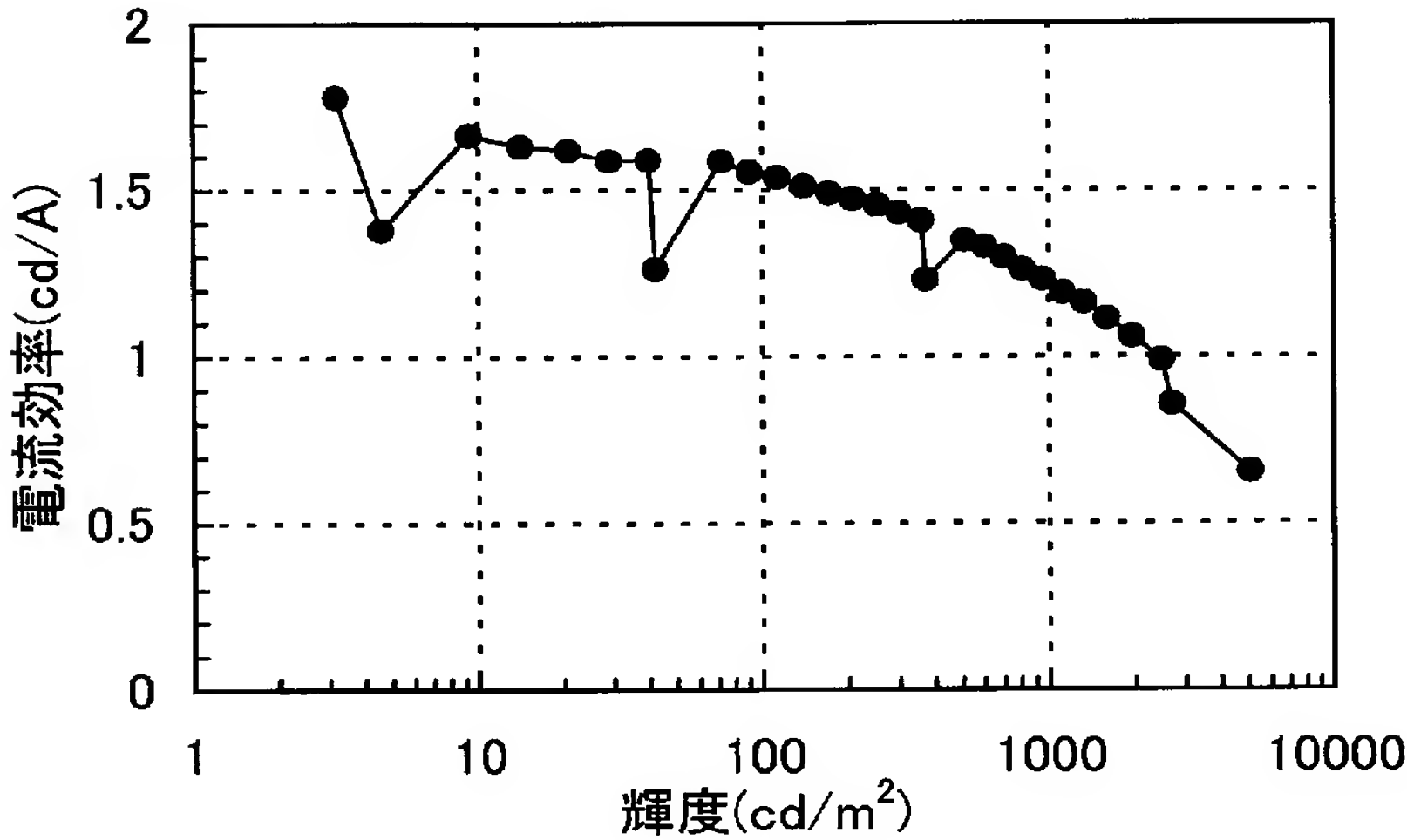
(c)



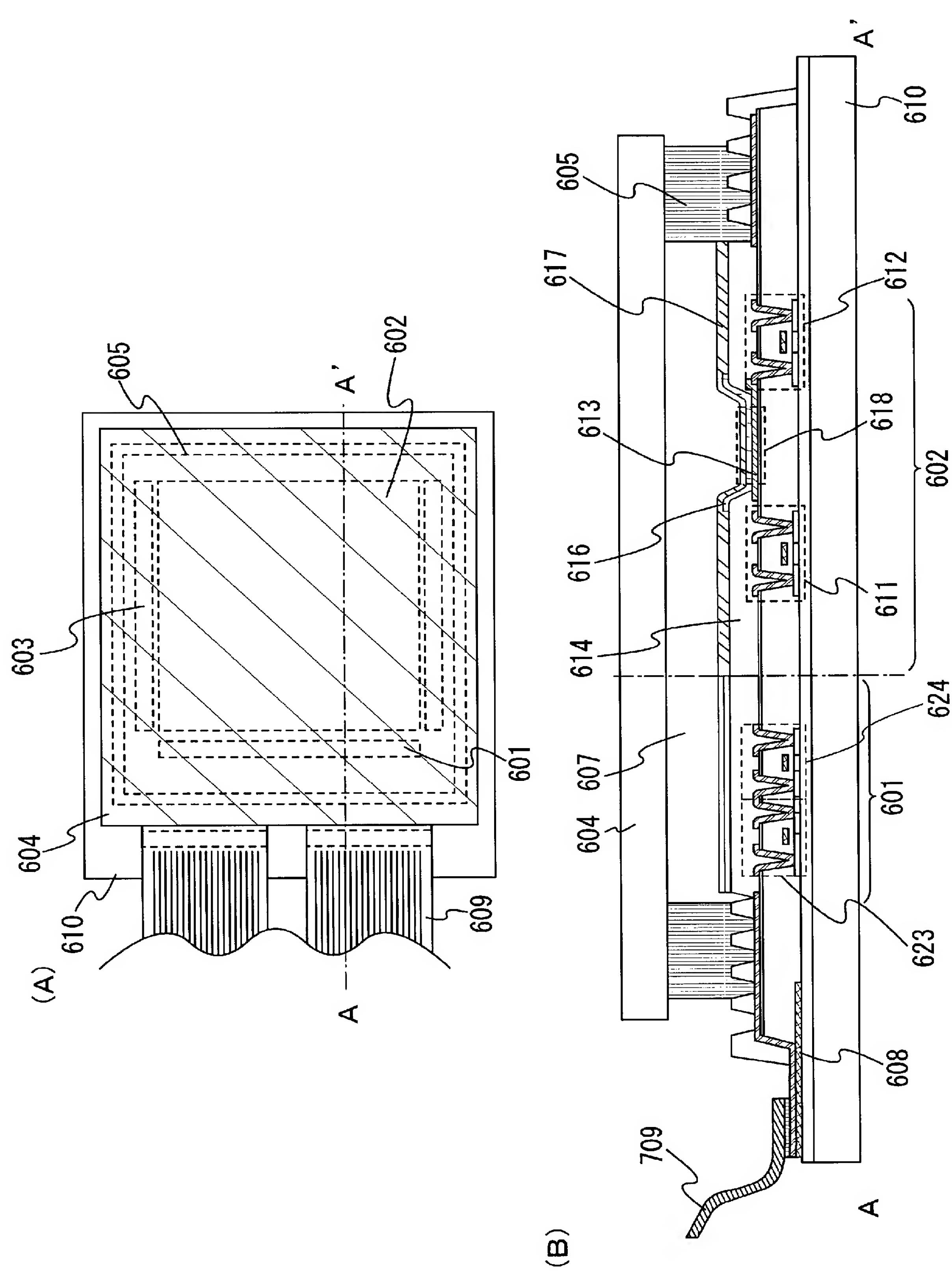
(a)

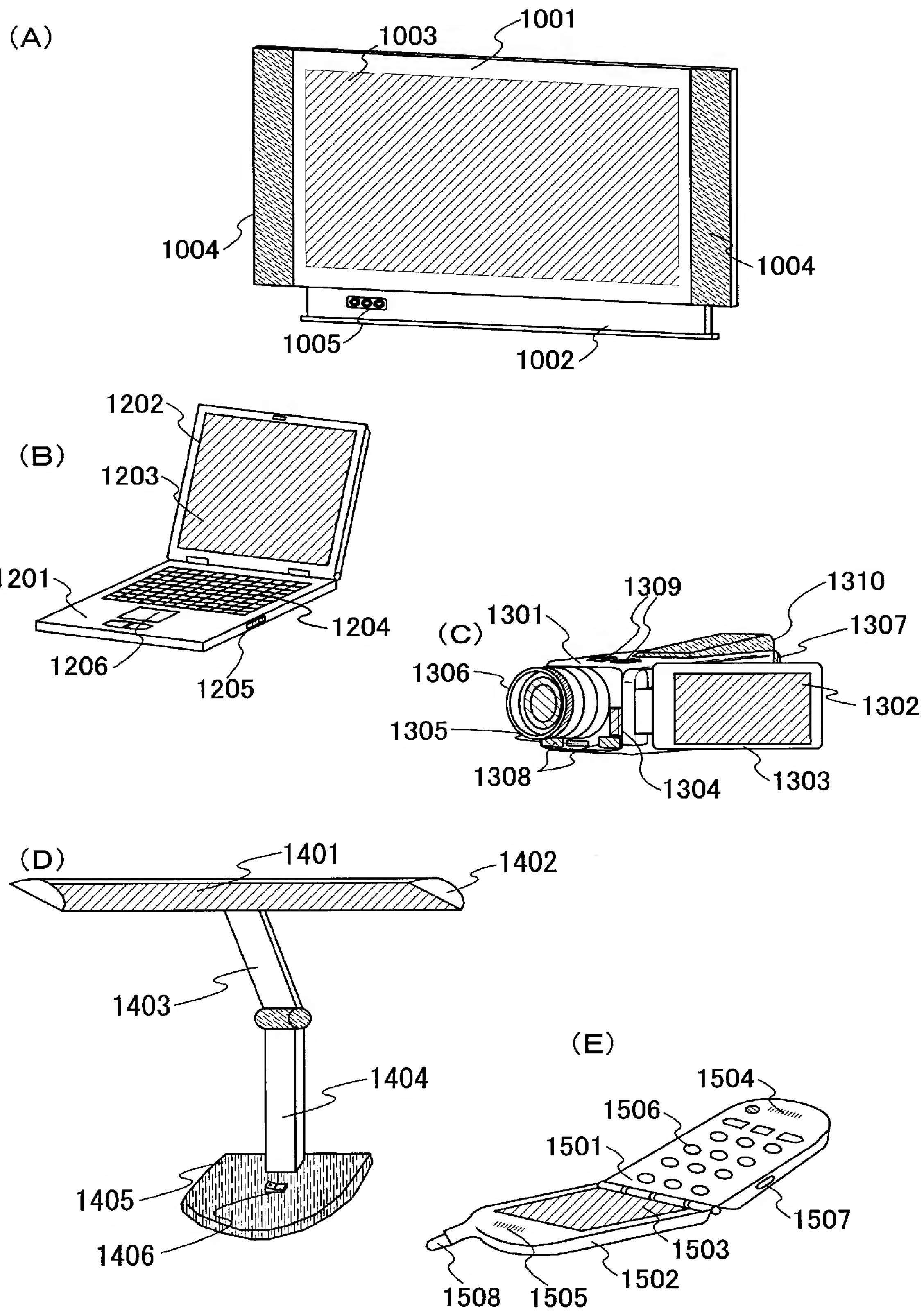


(b)

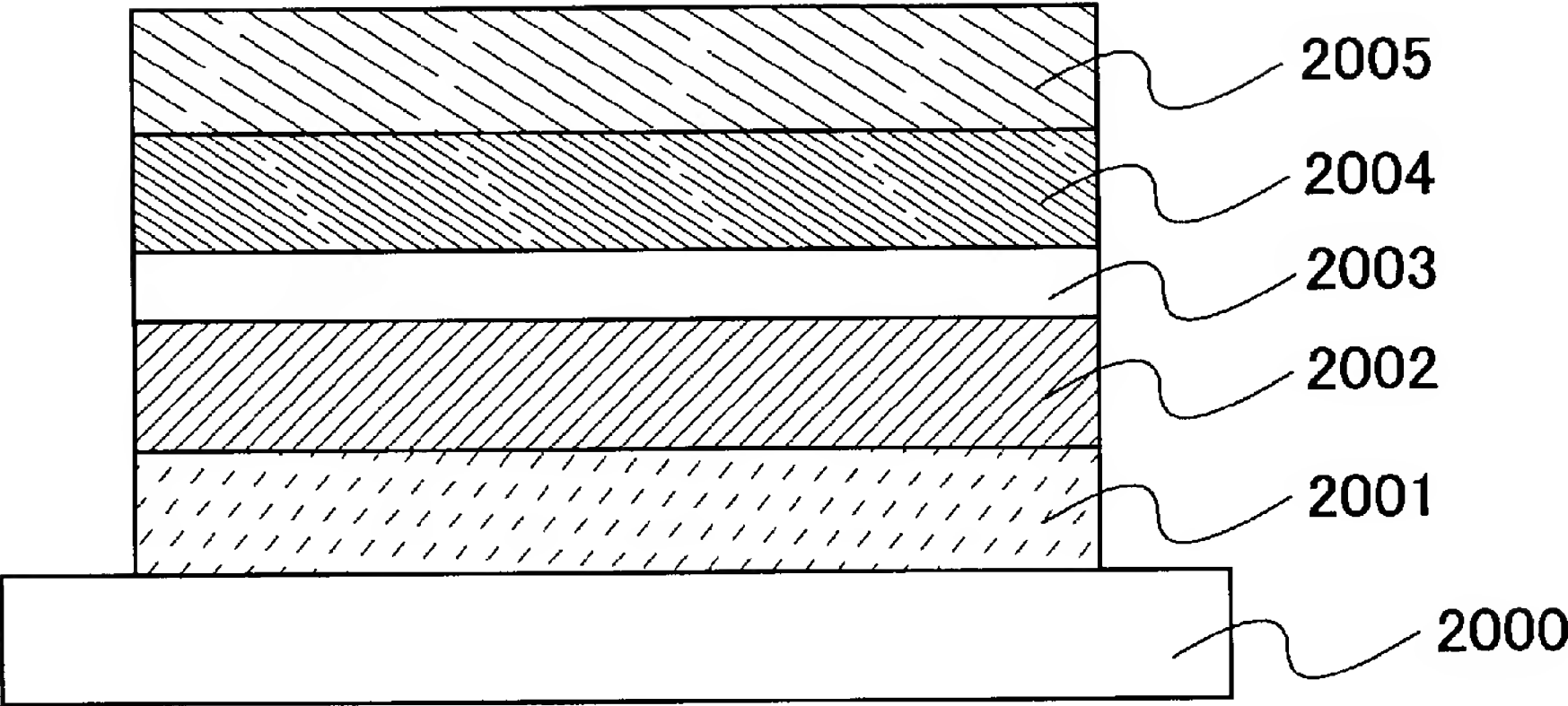


(c)

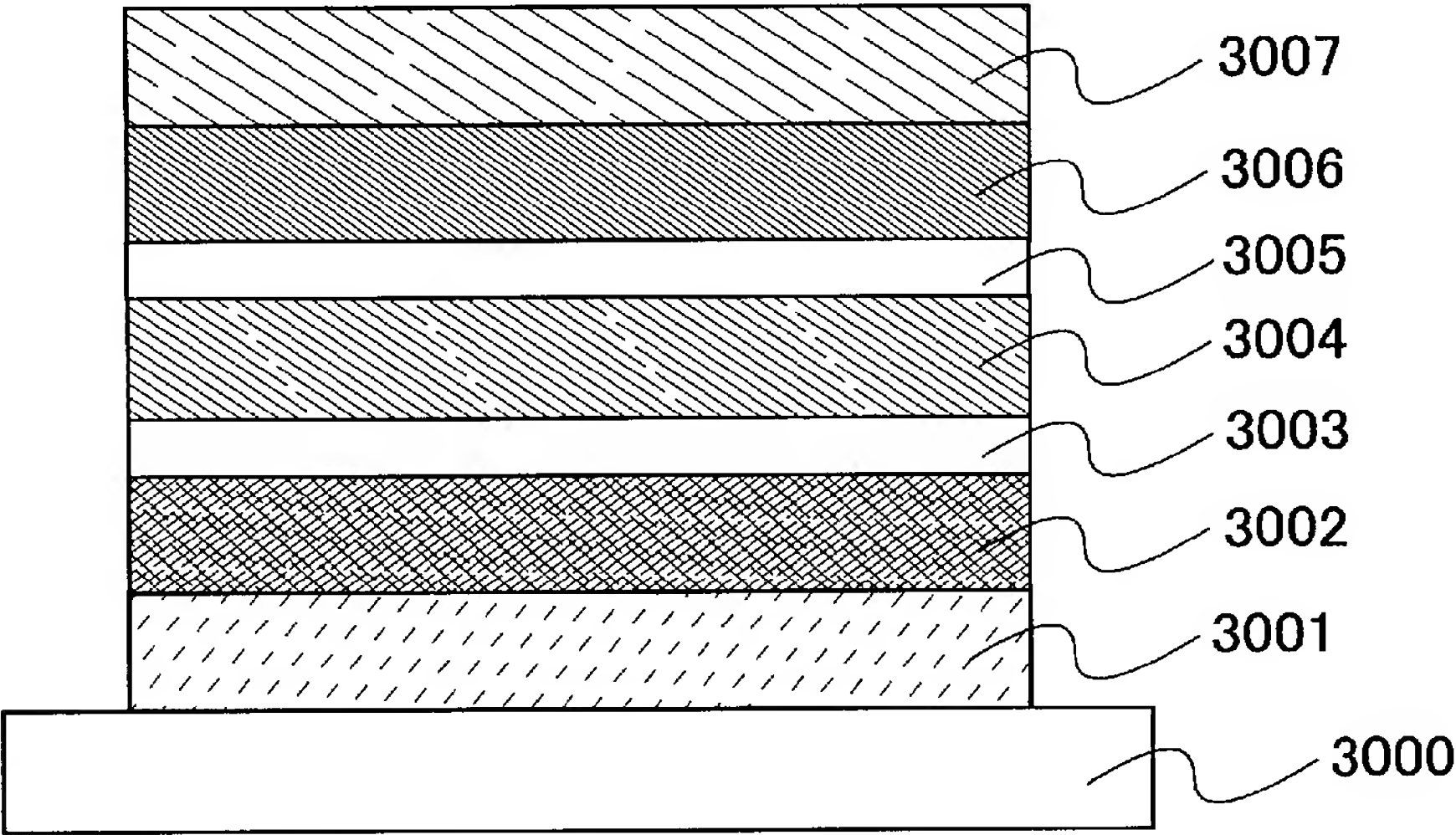




【图 1 6】



【图 1 7】



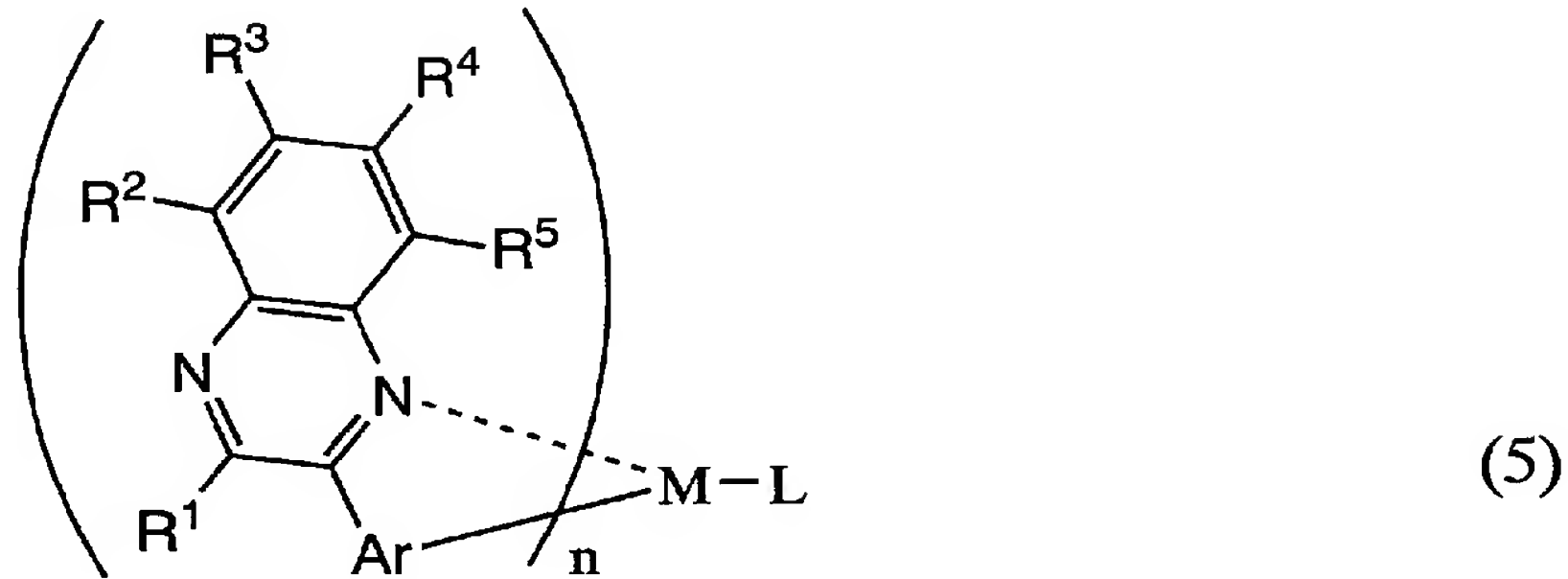
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長時間駆動を可能とした、発光効率が高く素子寿命の良好な発光素子およびその発光素子を用いた発光装置を得る。

【解決手段】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に下記一般式（５）で表される有機金属錯体と、該有機金属錯体よりもエネルギーギャップが大きい化合物又は該有機金属錯体よりもイオン化ポテンシャルが大きく且つ電子親和力が小さい化合物とを含む発光層とを有する発光素子およびその発光素子を用いた発光装置。

【化５】



【選択図】 図 1



出願人履歴

0 0 0 1 5 3 8 7 8

19900817

新規登録

神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地  
株式会社半導体エネルギー研究所